



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

Centro de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Química

Elementos Traço em Água e Sedimento na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória (ES)

Roberta Chechetto Salles

Vitória – ES

2018

Roberta Chechetto Salles

Elementos Traço em Água e Sedimento na Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória (ES)

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Tereza Weitzel Dias
Carneiro

Coorientador: Prof.^o Dr.^o Renato Rodrigues Neto

Vitória – ES

2018

"O que eu faço é uma gota no meio de um oceano. Mas sem ela, o oceano será menor."

Madre Teresa de Calcutá

Dedico esta tese a minha mãe
Maria de Lourdes C. Salles, ao meu
pai Roberto Dib Salles e ao meu
marido Eliomar Moraes da Silva.

AGRADECIMENTOS

O doutorado foi a concretização de um sonho, não exatamente da forma como desejei e planejei, mas foi uma realização pessoal.... Esse período foi marcado por muito trabalho, renúncias, angústias, inseguranças, amadurecimento, descobrimento, saudades, alegrias e conquistas. Ao longo desses anos, tive o prazer de conhecer e trabalhar com diferentes pessoas que foram de suma importância para a concretização deste projeto. Sem o apoio e ajuda dessas pessoas, as quais serei eternamente grata, essa conquista não seria possível.

À Deus, autor da vida, por me guiar durante toda a caminhada, por ser minha força, inspiração e amparo nos momentos de tristeza, desânimo e cansaço, por ficar ao meu lado mesmo quando eu não reconheço.

À toda a minha família por todo suporte e incentivo. De forma muito especial à minha mãe Maria de Lourdes Chechetto Salles e ao meu pai Roberto Dib Salles por sempre me apoiarem nas minhas decisões, pelo incentivo aos estudos, pelas palavras de carinho e apoio, por tornarem meus dias mais alegres e leves, pelo cuidado, pela torcida, pelos inúmeros telefonemas demonstrando preocupação e saudades, pelas orações, pelo amor incondicional.... Tenho a sorte de ter na vida essas pessoas iluminadas, pessoas de bem, responsáveis por minha formação e trajetória.

Ao meu marido Eliomar Moraes da Silva, o grande responsável pelo início desse doutorado, por dividir comigo cada momento ao longo dessa trajetória, tornando a caminhada e os dias mais leves e alegres, pelos bons conselhos, pelas palavras de incentivo e amor, pela torcida e apoio, mesmo em momentos de dificuldade.

À minha orientadora professora Dr^a Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro, por acreditar em mim (garota do RMN), pela orientação, incentivo, disponibilidade em sempre me atender, carinho e amizade ao longo desses anos de doutorado.

Ao meu coorientador professor Dr.^o Renato Rodrigues Neto por toda ajuda, suporte e orientação durante o doutorado.

Ao professor Dr. Gilberto Fonseca Barroso, pessoa que tive o prazer de conhecer e conviver ao longo desses anos, que muito me inspirou e incentivou, com seu jeito sereno... pessoa por quem eu tenho profunda admiração e apreço, por todos os ensinamentos e oportunidades, pela ajuda nas coletas, pela disponibilidade, por sempre me tranquilizar nos momentos de desespero, por coordenar o projeto: EcoHidrSMA.

Aos professores Fabian Sá, Fátima Fontes Lelis e Geisamanda Pedrini Brandão, pelas importantes considerações na qualificação.

Ao professor Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega, por disponibilizar o ICP-MS para as análises desse projeto.

Ao professor Edenir Rodrigues Pereira Filho, pela ajuda na análise quimiométrica.

À Dr.^a Camila Campos Lopes Moreira, um anjo da geografia que Deus colocou no meu caminho, pela ajuda e orientação na análise granulométrica das amostras e no tratamento dos dados, pela disponibilidade, alegria e otimismo contagiante.

Ao Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC), pela realização das análises de raio x.

Aos amigos Caio Roberto Oliveira Moraes e Edvar Junior Roncetti, pelo carinho, disposição e bom humor na coleta das amostras, mesmo em situações adversas, tornando os dias de trabalho mais agradável e descontraído.

Aos amigos Bruna Miurim Dalfior, Kamila Soares e Rafael Montovaneli, pela paciência nos primeiros ensinamentos dentro do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA).

Aos amigos do Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA): Carolina Quenupe, Eldis Maria, Fernanda Costa, Júlia Perry, Larissa Dias, Larissa Motta, Luiza Valli, Maiara Krause, Rayana Alvarenga, Tayana Campos e Tiago Cunha pela torcida, companheirismo diário e pelos momentos de descontração.

Aos amigos Bruna Miurim Dalfior, Larissa Dias Roriz e Vitor Nunes da Conceição, por dividirem comigo diversos momentos, pela preciosa ajuda nos experimentos, principalmente em momentos de aperto e desespero, pela companhia nos almoços e cafés, pelas inúmeras risadas, pela disponibilidade, contribuição e companheirismo.

À amiga Thábita Thiciana Bastos Marchezi, por todos os conselhos e ajuda, pela generosidade em dividir seus grandes conhecimentos analíticos, pela imensa torcida, palavras de incentivo, pela descontração, companhia.... pela parceria nota 10.

À amiga Tatyana Rodrigues Barcelos, por dividir comigo diversos momentos, pelo apoio, incentivo e torcida ao longo de toda essa caminhada e pela correção ortográfica desta tese.

À amiga Andréia do Rozário, por assumir uma carga de trabalho maior que o necessário para que eu tivesse mais tempo para me dedicar aos experimentos em laboratório.

Ao Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) – *Campus Cariacica*, pela licença concedida para a realização deste projeto.

Ao apoio financeiro da FINEP para o desenvolvimento do projeto “Ecohidrologia e gestão integrada de recursos hídricos do contínuo fluvioestuarino do rio Santa Maria da Vitória (ES) – EcoHidrSMA” do qual esta tese é fruto.

À todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Transporte de elementos traço na água (TUNDISI; TUNDISI, 2008).....	9
Figura 2 – Zonas de componentes presentes em um sistema fluvial (TUNDISI; TUNDISI, 2008).....	11
Figura 3 – Processos funcionais dos reservatórios. (A) Bacia Hidrográfica; (B) Reservatório (TUNDISI; TUNDISI, 2008).	14
Figura 4 – Estratificação térmica em um lago (TUNDISI; TUNDISI, 2008).....	15
Figura 5 – Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol (PINTO, 2010).....	22
Figura 6 – Sistema de introdução de amostra no ICP.	23
Figura 7 – Representação de uma tocha de ICP, onde H representa o campo magnético produzido e I a bobina de indução (PETRY, 2005).....	24
Figura 8 – Configuração do cone de amostragem, do estágio de expansão e do skimmer (NUNES, 2009).	25
Figura 9 – Esquema de um quadrupolo.	26
Figura 10 – Esquema básico da técnica de ICP OES (AMORIM, 2012).	28
Figura 11 – Orientação do plasma em relação ao sistema ótico.	29
Figura 12 – Condução do sinal ao detector – sistema ótico espectrômetro.	29
Figura 13 – Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória (OLIVEIRA, 2011)....	31
Figura 14 – Quantificação final das cargas orgânicas lançadas diariamente na bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória (CBH, 2015).	32
Figura 15 – Classes de solos das bacias hidrográficas do SEBV (JUNIOR, 2016)..	34
Figura 16 – Rio Santa Maria da Vitória: estações amostrais (TROCAR).	35
Figura 17 – Represa Rio Bonito: estações amostrais.....	37
Figura 18 – Represa Suíça: estações amostrais (TROCAR).	38
Figura 19 – Represa Duas Bocas: estações amostrais (TROCAR).	39
Figura 20 – Draga utilizada na coleta das amostras de sedimento superficial das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.	40
Figura 21 – Garrafa de Niskin utilizada na coleta das amostras de água das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.	40

Figura 22 – Coletor das amostras de sedimento do testemunho das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.....	42
Figura 23 – Fatiamento das amostras de sedimento do testemunho das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.....	43
Figura 24 – Córrego São Luiz pertencente ao rio Santa Maria da Vitória – Município de Santa Maria de Jetibá.	59
Figura 25 – Parâmetros físico-químicos para as amostras de água coletadas em duas campanhas, março (a) e novembro (b) de 2016, no rio Santa Maria da Vitória.	60
Figura 26 – Distribuição dos elementos traço ao longo das estações de coleta no rio Santa Maria da Vitória, na primeira campanha (março/2016).	65
Figura 27 – Distribuição dos elementos traço ao longo das estações de coleta no rio Santa Maria da Vitória, na segunda campanha (novembro/2016).	66
Figura 28 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento do rio Santa Maria da Vitória, primeira campanha (março/2016).	71
Figura 29 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento do rio Santa Maria da Vitória, segunda campanha (novembro/2016).....	72
Figura 30 – Represa Rio Bonito.	76
Figura 31 – Distribuição vertical dos valores de temperatura (°C), oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹) e condutividade elétrica (µS cm ⁻¹) na segunda campanha (novembro/2016), na estação RB_E3 da represa Rio Bonito. (ACHO QUE A LEGENDA DESSE GRÁFICO NÃO FICOU MUITO NÍTIDA)	77
Figura 32 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Rio Bonito, na primeira campanha (março/2016).....	81
Figura 33 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Rio Bonito, na segunda campanha (novembro/2016). .	82
Figura 34 – Distribuição dos elementos traço nas águas de acordo com a profundidade de coleta na estação RB_E2 na represa Rio Bonito, na primeira campanha (março/2016).	84
Figura 35 – Distribuição dos elementos traço nas águas de acordo com a profundidade de coleta na estação RB_E2 na represa Rio Bonito, na segunda campanha (novembro/2016).	85

Figura 36 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Rio Bonito, na primeira campanha (março/2016).	88
Figura 37 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Rio Bonito, na segunda campanha (novembro/2016).	89
Figura 38 – Valores de concentração para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn (mg kg^{-1}) do testemunho da represa Rio Bonito.	95
Figura 39 – Teor de matéria orgânica (%) para o testemunho da represa Rio Bonito.	96
Figura 40 – Fator de Enriquecimento para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn do testemunho da represa Rio Bonito.	99
Figura 41 – Linha do tempo de alguns eventos do município de Santa Maria de Jetibá (IBGE, 2011; IBGE, 2013; COOPEAVI, 2017; PMSMJ, 2017).	100
Figura 42 – Granulometria das amostras do testemunho da represa Rio Bonito.	100
Figura 43 – Represa Suíça.	107
Figura 44 – Medidas da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) e condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) de acordo com a profundidade na estação S_E3 da represa Suíça.	109
Figura 45 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Suíça, na primeira campanha (março/2016).	113
Figura 46 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Suíça, na segunda campanha (novembro/2016).	113
Figura 47 – Diferenças esquemáticas na extensão das três zonas em função dos diferentes fluxos (STRASKRABA; TUNDISI, 1999).	114
Figura 48 – Distribuição dos elementos traço de acordo com a profundidade na estação S_E3 na represa Suíça, na primeira campanha (março/2016).	116
Figura 49 – Distribuição dos elementos traço de acordo com a profundidade na estação S_E1 na represa Suíça, na segunda campanha (novembro/2016).	117
Figura 50 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Suíça, na primeira campanha (março/2016).	120
Figura 51 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Suíça na segunda campanha (novembro/2016).	121

Figura 52 – Valores de concentração para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn (mg kg^{-1}) do testemunho da represa Suíça.	126
Figura 53 – Teor de matéria orgânica (%) para o testemunho da represa Suíça. ...	127
Figura 54 – Fator de Enriquecimento para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn do testemunho da represa Suíça.	129
Figura 55 – Linha do tempo do município de Santa Leopoldina (PMSL, 2017; CBH, 2015).	130
Figura 56 – Granulometria das amostras do testemunho da represa Suíça.	131
Figura 57 – Difratograma das frações argila e silte das amostras do testemunho da represa Suíça.	132
Figura 58 – Pollution Load Index (PLI) para o testemunho da represa Suíça.	133
Figura 59 – Ecological Risk Index (RI) para o testemunho da represa Suíça.	133
Figura 60 – Represa Duas Bocas.	138
Figura 61 – Medidas da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), oxigênio dissolvido (mg/L) e condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$) de acordo com a profundidade na estação DB_E3 da represa Duas Bocas na segunda campanha (novembro/2016).	139
Figura 62 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Duas Bocas na primeira campanha (março/2016).	143
Figura 63 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Duas Bocas na segunda campanha (novembro/2016).	143
Figura 64 – Distribuição dos elementos traço de acordo com a profundidade na estação DB_E3 na represa Duas Bocas, na primeira campanha (março/2016).	144
Figura 65 – Distribuição dos elementos traço de acordo com a profundidade na estação DB_E3 na represa Duas Bocas, segunda campanha (novembro/2016).	145
Figura 66 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Duas Bocas, primeira campanha (março/2016).	147
Figura 67 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Duas Bocas, segunda campanha (novembro/2016).	148
Figura 68 – Valores de concentração para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn (mg kg^{-1}) do testemunho da represa Duas Bocas.	154

Figura 69 – Teor de matéria orgânica (%) para o testemunho da represa Duas Bocas.	156
Figura 70 – Fator de Enriquecimento para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn do testemunho da represa Duas Bocas.	159
Figura 71 – Linha do tempo da reserva florestal de Duas Bocas (NOVELLI, 2010; LEONARDO; OBERDAN; LUCIANA, 2012).	160
Figura 72 – Mapa das classes de uso e cobertura da terra do ano de 1970 da bacia hidrográfica do rio Duas Bocas (SANTOS, 2016).	160
Figura 73 – Mapa das classes de uso e cobertura da terra do ano de 2008 da bacia hidrográfica do rio Duas Bocas (SANTOS, 2016).	161
Figura 74 – Granulometria das amostras do testemunho da represa Duas Bocas.	162
Figura 75 – Difratograma das frações argila e silte das amostras do testemunho da represa Duas Bocas.	163
Figura 76 – Mapa das classes de solos da bacia hidrográfica do rio Duas Bocas (SANTOS, 2016).	164
Figura 77 – Pollution Load Index (PLI) para o testemunho da represa Duas Bocas.	165
Figura 78 – Ecological Risk Index (RI) para o testemunho da represa Duas Bocas.	165
Figura 79 – Agrupamento dos pontos de coleta utilizando PCA das concentrações de Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de água, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.	170
Figura 80 – Contribuição dos elementos Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de água, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.	171
Figura 81 – Dendograma dos elementos Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de água, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.	172
Figura 82 – Agrupamento dos pontos de coleta utilizando PCA das concentrações de Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de sedimento, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.	173

Figura 83 – Contribuição dos elementos Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de sedimento, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.	173
Figura 84 – Dendograma dos elementos Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de sedimento, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.	174
Figura 85 – Agrupamento dos testemunhos das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas utilizando PCA das concentrações de Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de sedimento do testemunho.	175
Figura 86 – Contribuição dos elementos Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de sedimento, para os testemunhos das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.	176

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Localização das estações amostrais das amostras de água e sedimento no rio Santa Maria da Vitória.	36
Tabela 2 – Profundidade de coleta das amostras de água nas represas de Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas para as campanhas de março e novembro.	41
Tabela 3 – Programa de decomposição de sedimento utilizado no micro-ondas.	44
Tabela 4 – Condições e parâmetros instrumentais do ICP-MS e do ICP OES.	45
Tabela 5 – Equação da reta de regressão e coeficiente de determinação obtidos para as amostras de água.	51
Tabela 6 – Valores de recuperação obtidos para os elementos, analisados no ICP OES e ICP-MS, em dois níveis de concentração, para as amostras de água.	52
Tabela 7 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), em $\mu\text{g L}^{-1}$ para a metodologia de determinação de elementos traço em amostras de água por ICP-MS.	53
Tabela 8 – Equação da reta de regressão linear e coeficiente de determinação obtidos para as amostras de sedimento.	54
Tabela 9 – Comparação entre os valores de concentração do material de referência certificado (CRM 8704, Buffalo River Sediment) e o calculado experimentalmente (mg kg^{-1}).	55
Tabela 10 – Valores de recuperação obtidos para os elementos em dois níveis de concentração, para as amostras de sedimento de rio.	55
Tabela 11 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), em $\mu\text{g L}^{-1}$ e $\mu\text{g g}^{-1}$ para a metodologia de determinação de elementos traço em amostras de sedimento por ICP-MS.	56
Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos da água do rio Santa Maria da Vitória na primeira campanha (março/2016).	59
Tabela 13 – Parâmetros físico-químicos da água do rio Santa Maria da Vitória na segunda campanha (novembro/2016).	60
Tabela 14 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água do rio Santa Maria da Vitória coletadas na primeira campanha (março/2016).	63

Tabela 15 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água do rio Santa Maria da Vitória coletadas na segunda campanha (novembro/2016).	64
Tabela 16 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento do rio Santa Maria da Vitória coletadas na primeira campanha (março/2016).	69
Tabela 17 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento do rio Santa Maria da Vitória coletadas na segunda campanha (novembro/2016).	70
Tabela 18 – Parâmetros físico-químicos das estações amostrais da represa Rio Bonito na segunda campanha (novembro/2016).	76
Tabela 19 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da Represa de Rio Bonito coletadas na primeira campanha (março/2016).	79
Tabela 20 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da Represa de Rio Bonito coletadas na segunda campanha (novembro/2016).	80
Tabela 21 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento superficial da Represa de Rio Bonito coletadas na primeira campanha (março/2016) e os valores da legislação de TEL e PEL.	87
Tabela 22 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento superficial da Represa de Rio Bonito coletadas na segunda campanha (novembro/2016) e os valores da legislação de TEL e PEL.	87
Tabela 23 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento do testemunho da represa Rio Bonito.	92
Tabela 24 – Correlação de Sperman para os elementos traço nas amostras de sedimento do testemunho.	105
Tabela 25 – Parâmetros físico-químicos das estações amostrais da represa Suíça na segunda campanha (novembro/2016).	108
Tabela 26 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da represa Suíça coletadas na primeira campanha (março/2016).	111

Tabela 27 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da represa Suíça coletadas na segunda campanha (novembro/2016).....	112
Tabela 28 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento da represa Suíça coletadas na primeira campanha (março/2016).....	119
Tabela 29 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento da represa Suíça coletadas na segunda campanha (novembro/2016).....	119
Tabela 30 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento do testemunho da represa Suíça.	123
Tabela 31 – Correlação de Sperman para os elementos traço nas amostras de sedimento do testemunho da represa Suíça.	135
Tabela 32 – Parâmetros físico-químicos das estações amostrais da represa Duas Bocas na segunda campanha (novembro/2016).....	138
Tabela 33 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da represa Duas Bocas coletadas na primeira campanha (março/2016).....	141
Tabela 34 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da represa Duas Bocas coletadas na segunda campanha (novembro/2016).....	142
Tabela 35 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento da represa Duas Bocas coletadas na primeira campanha (março/2016).....	146
Tabela 36 – Concentração dos elementos em (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento da represa Duas Bocas coletadas na segunda campanha (novembro/2016).....	146
Tabela 37 – Comparação entre as concentrações média dos elementos traço de sedimento de represa de diferentes trabalhos.	150
Tabela 38 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento do testemunho da represa Duas Bocas.	152

Tabela 39 – Correlação de Sperman para os elementos traço nas amostras de sedimento do testemunho da represa Duas Bocas.....	167
---	-----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANA – Agência Nacional de Águas.

AOAC – Associação Oficial de Química Analítica.

CESAN – Companhia Espírito Santense de Saneamento.

CRM – Material de referência certificado (do inglês: Certified reference materials).

CSL – Córrego São Luiz.

DB – Duas Bocas.

DBO – Demanda Bioquímica de oxigênio.

DDP – Diferença de Potencial.

DRX – Difração de Raio X.

EDP – Energia de Portugal.

FE – Fator de Enriquecimento.

FINEP – Financiadora de Estudos e Projetos.

HCA – Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (do inglês: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry).

ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (do inglês: Inductively coupled plasma mass spectrometry).

INMETRO – Instituto nacional de metrologia, normalização e qualidade industrial.

IUPAC – União internacional de química pura e aplicada (do inglês: International union of pure and applied chemistry).

LOD – Limite de detecção (do inglês: Limit of detection).

LOQ – Limite de quantificação (do inglês: Limit of quantification).

m/z – Razão massa/carga.

NIST – Instituto nacional de padrões e tecnologia (do inglês: National institute of Standards and technology).

OD – Oxigênio dissolvido.

PCA – Análise de Componentes Principais.

pH – Potencial Hidrogeniônico.

PLI – Índice do Grau de Poluição (do inglês: Pollution Load Index).

RB – Rio Bonito.

RF – Rádio Frequência.

RI – Índice de Risco Ecológico (do inglês: Ecological Risk Index).

RSD – Desvio padrão relativo (do inglês: Relative Standard Deviation).

RSMV – Rio Santa Maria da Vitória.

S – Suíça.

SMV – Santa Maria da Vitória.

STD – Sólido total dissolvido.

UP – Unidade de Planejamento.

RESUMO

O crescimento populacional leva ao aumento de atividades relacionadas à urbanização e industrialização, grandes responsáveis pelo aumento de elementos traço nos mananciais. Tais elementos apresentam toxicidade relevante, podendo se acumular ao longo de décadas no ambiente, gerando riscos à saúde humana e ao ecossistema. Nesse sentido, torna-se necessário a quantificação de elementos traço a fim de avaliar a contaminação do local e os seus efeitos. Nesse contexto, esse trabalho visa quantificar e avaliar a contaminação pelos elementos traço: Fe, Mn, Ni, As, Cd, Cu, Co e Pb em amostras de água, sedimentos na bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória. A bacia do rio Santa Maria da Vitória situa-se na região central do estado do Espírito Santo ocupando uma área de 1.563,3 km². Nasce na região serrana do estado e engloba os municípios de Santa Maria de Jetibá e Santa Leopoldina, e parte dos municípios de Cariacica, Serra, Vila Velha, Viana e Vitória. No seu curso médio sofre dois barramentos, dos reservatórios Rio Bonito e Suíça. Foram realizadas duas campanhas, em março e novembro de 2016, quando foram coletadas amostras de água e sedimento superficial do rio Santa Maria da Vitória (5 estações) e das represas Rio Bonito (3 estações), Suíça (2 estações) e Duas Bocas (3 estações). Nas represas, as amostras de água foram coletadas na superfície e em diferentes profundidades e na segunda campanha foi coletado, além das amostras de água e sedimento superficial, um testemunho de sedimento em cada uma dessas represas. A metodologia analítica foi avaliada quanto a sensibilidade e linearidade, exatidão e limites de detecção e quantificação. As amostras de água foram filtradas, acidificadas e analisadas por ICP-MS para os elementos Mn, Ni, As, Cd, Cu, Co e Pb e por ICP OES para Fe. As amostras de sedimento, superficial e do testemunho, foram digeridas em micro-ondas e analisadas por ICP-MS para os elementos Ni, As, Cd, Cu, Co e Pb e por ICP OES para Fe e Mn. Os resultados obtidos para o rio Santa Maria da Vitória mostram o grande impacto que o córrego São Luiz vem sofrendo por meio do despejo de diferentes tipos de rejeitos de diferentes origens. Já os resultados para as amostras de água e sedimento superficial das represas indicam a diferença entre as zonas de rio, intermediária e lacustre. Por meio da concentração dos elementos traço e a datação (Pb²¹⁰), das amostras de sedimento do testemunho das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas, foi realizada uma associação com os eventos históricos ocorridos em cada local. Foram analisados também o fator de enriquecimento e os parâmetros de poluição PLI e RI, além da granulometria, da mineralogia e da análise de Pearson, a fim de auxiliar na discussão dos resultados. A distribuição dos elementos no sedimento é regida por interações entre os próprios elementos como as frações argila e silte e com os óxidos de Fe e Mn e com a matéria orgânica. Os dados mostram que Rio Bonito se encontra em uma situação de alerta, diante da grande quantidade de rejeitos que são retidos nessa represa, oriundos das atividades rurais e industriais de Santa Maria Jetibá. A manutenção da represa Suíça provocou uma alteração na coluna de sedimento comprometendo os resultados desse estudo. Já para Duas Bocas, os resultados são reflexo do desmatamento e do uso da terra para a agricultura que ocorreu há décadas atrás.

Palavras-chave: elementos traço; bacia hidrográfica; rio; represa; testemunho.

ABSTRACT

The population growth leads to an increase in activities related to urbanization and industrialization, which are responsible for increasing trace elements in water sources. These elements present significant toxicity, and may accumulate over decades in the environment, generating risks to human health and ecosystem. In this sense, it is necessary to quantify trace elements in order to evaluate the contamination of the environment and its effects. In this context, this work aims to quantify and evaluate the contamination by trace elements: Fe, Mn, Ni, As, Cd, Cu, Co and Pb in samples of water, surface sediment and of the core in the watershed of the river Santa Maria da Vitória. The river basin Santa Maria da Vitória is located in the central region of the Espírito Santo occupying an area of 1.563,3 km². It is born in the mountain region of the state and includes the municipalities of Santa Maria de Jetibá and Santa Leopoldina, and part of the municipalities of Cariacica, Serra, Vila Velha, Viana and Vitória. In its middle course it suffers two buses, of the reservoirs Rio Bonito and Suíça. Two campaigns were carried out in march and november 2016. In these campaigns, samples of water and surface sediment were collected from the Santa Maria da Vitória river (5 stations) and Rio Bonito (3 stations), Suíça (2 stations) and Duas Bocas (3 stations). In the reservoir, the water samples were collected on the surface and at different depths and in the second campaign, in addition to the water and surface sediment samples, a sediment sample was collected in each of these reservoir. The analytical methodology was evaluated for sensitivity and linearity, accuracy and limits of detection and quantification. The water samples were filtered, acidified and analyzed by ICP-MS for the Mn, Ni, As, Cd, Cu, Co, and Pb elements and by ICP OES for Fe. Sediment, surface and sample samples were digested in and analyzed by ICP-MS for the Ni, As, Cd, Cu, Co and Pb elements and by ICP OES for Fe and Mn. The results obtained for the Santa Maria da Vitória river show the great impact that the stream São Luiz has been suffering through the dumping of different types of tailings from different origins. The results for the water samples and surface sediment of the dams indicate the difference between the river, intermediate and lacustrine zones. By means of the concentration of the trace elements and the dating (Pb^{210}) of the sediment samples from the Rio Bonito reservoir, Suíça and Duas Bocas, an association was made with the historical events occurring at each site. To better interpret the data, the enrichment factor and the PLI and IR pollution parameters were analyzed. In addition, the granulometry and mineralogy of the samples and Pearson's analysis were performed in order to assist in the discussion of the results. The distribution of the elements in the soil is governed by interactions between the elements themselves and the same with attributes such as clay and silt fractions and Fe and Mn oxides, in addition to interaction with organic matter. The studies also indicate that Rio Bonito is in an alert situation, due to the large amount of tailings that are retained in this reservoir, from the rural and industrial activities of Santa Maria Jetibá. The maintenance of the Suíça reservoir caused a change in the sediment column, compromising the results of this study. While for Duas Bocas, it is clear that the results are a reflection of deforestation and the use of land for agriculture which occurred decades ago.

Keywords: trace elements; hydrographic basin; river; reservoir; core.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	xviii
RESUMO.....	xx
ABSTRACT	xxi
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Apresentação da Tese.....	1
1.2 – Contextualização do Problema.....	2
1.3 – Justificativa	4
1.4 – Objetivo	5
1.4.1 – Objetivo Geral	5
1.4.2 – Objetivos Específicos	5
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.....	6
2.1 – Elementos traço e o Meio Ambiente.....	6
2.2 – Bacias Hidrográficas	9
2.3 – Características dos Elementos.....	16
2.4 – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) ...	21
2.5 – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) 27	
2.6 – Área de Estudo: Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória	30
Capítulo 3 – Parte Experimental.....	35
3.1 – Área de Estudo.....	35
3.1.1 – Rio Santa Maria da Vitória.....	35

3.1.2 – Represa Rio Bonito	36
3.1.3 – Represa Suíça.....	37
3.1.4 – Represa Duas Bocas.....	38
3.2 – Preparo e Análise das Amostras	39
3.3 – Datação.....	45
3.4 – Análise Granulométrica	46
3.5 – Teor de Matéria Orgânica.....	46
3.6 – Análise Mineralógica	47
3.7 – Índices e Parâmetros de Poluição para Avaliação dos Elementos traço.....	47
3.7.1 – Fator de Enriquecimento (FE)	47
3.7.2 – Índice do Grau de Poluição (Pollution Load Index) – PLI	48
3.7.3 – Índice de Risco Ecológico (Ecological Risk Index) – RI.....	49
3.8 – Análise Estatística	49
Capítulo 4 – Figuras de Mérito	50
4.1 – Água.....	50
4.1.1 – Análise do Padrão Interno	50
4.1.2 – Sensibilidade e Linearidade	50
4.1.3 – Exatidão	51
3.1.4 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	52
4.2 – Sedimento	53
4.2.1 – Análise do Padrão Interno	53
4.2.2 – Sensibilidade e Linearidade	54
4.2.3 – Exatidão	54
4.2.4 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	56

Capítulo 5 – Distribuição de Elementos Traço no Sistema Fluvial: Rio Santa Maria da Vitória.....	58
5.1 – Introdução	58
5.2 – Resultados e Discussão	59
5.2.1 – Determinação dos analitos nas amostras de água.....	62
5.2.2 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento superficial	68
5.3 – Conclusão	74
Capítulo 6 – Efeitos de Filtro das Represas na Distribuição de Elementos Traço.....	75
6.1 – Represa Rio Bonito	75
6.1.1 – Introdução	75
6.1.2 – Resultados e Discussão	76
6.1.2.1 – Determinação dos analitos nas amostras de água.....	78
6.1.2.2 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento superficial	86
6.1.2.3 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento do testemunho....	90
6.2 – Represa Suíça.....	107
6.2.1 – Introdução	107
6.2.2 – Resultados e Discussão	108
6.2.2.1 – Determinação dos analitos nas amostras de água.....	110
6.2.2.2 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento superficial	118
6.2.2.3 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento do testemunho..	122
6.3 – Represa Duas Bocas.....	137
6.3.1 – Introdução	137
6.3.2 – Resultados e Discussão	138
6.3.2.1 – Determinação dos analitos nas amostras de água.....	140
6.3.2.2 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento superficial	145
6.3.2.3 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento do testemunho..	151

6.4 – Análise quimiométrica das amostras de água e sedimento, superficial e do testemunho, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.	169
6.4.1 – Introdução	169
6.4.2 – Resultados e Discussão	170
6.4.2.1 – Amostras de água	170
6.4.2.2 – Amostras de sedimento superficial.....	172
6.4.2.3 – Amostras de sedimento do testemunho	175
6.5 – Conclusão	177
Capítulo 7 – Referências.....	179

Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Apresentação da Tese

A presente tese foi dividida em 7 capítulos afim de garantir ao leitor um melhor entendimento do trabalho desenvolvido.

O capítulo 1 foi dividido em uma introdução onde foi realizada uma contextualização da contaminação por elementos traço, a justificativa e o objetivo do trabalho.

No capítulo 2 foi realizada uma revisão bibliográfica onde foram abordados: 1) os elementos traço nas matrizes de estudo: água e sedimento, 2) os principais aspectos de uma bacia hidrográfica, 3) as características dos elementos traço determinados neste estudo, 4) as técnicas analíticas utilizadas nessa determinação e por fim, a área de estudo onde as amostras foram coletadas.

No capítulo 3 foram abordadas as metodologias para a determinação dos elementos traço, o local e a forma como a coleta foi realizada, bem como o número de estações para a coleta das amostras de água, sedimentos superficial e do testemunho, os parâmetros adotados nos equipamentos para as análises, a datação, a granulometria, a difração de raio x e os tratamentos utilizados para uma melhor interpretação dos dados gerados.

No capítulo 4 foram apresentadas e discutidas as figuras de mérito estudadas na análise das matrizes água e sedimento.

No capítulo 5 foram discutidos os resultados do sistema fluvial. Neste capítulo foram determinados elementos traço e os parâmetros físico-químicos, em duas campanhas, cinco pontos ao longo do rio Santa Maria da Vitória. Ao final do capítulo, foram realizadas as conclusões.

No capítulo 6 foram discutidos os resultados dos sistemas lacustre. Neste capítulo foram determinados elementos traço, em duas campanhas, nas represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas, para as matrizes água e sedimento superficial. Além do sedimento superficial, foram estudados os sedimentos do testemunho, coletado na segunda campanha, para as três represas. Ao final da discussão de cada represa, foi

realizada uma comparação entre os resultados obtidos para os três sistemas lacustre. As conclusões foram feitas ao final do capítulo.

No capítulo 7 foram apresentadas as referências utilizadas ao longo de todo esse trabalho.

1.2 – Contextualização do Problema

Desde o início da civilização, principalmente após a revolução industrial, o homem extrai, utiliza e descarta os mais diversos recursos naturais, o que tem contribuído para que muitas substâncias químicas sejam introduzidas nos ecossistemas aquáticos (ESPÍNDOLA e WENDLAND, 2004).

Entre as substâncias introduzidas, os elementos traço têm recebido atenção especial por serem poluentes conservativos, não biodegradáveis, que atravessam um ciclo hidrológico global. O acúmulo de elementos traço nos ecossistemas aquáticos tem despertado interesse em vários aspectos, como sobre o destino, os efeitos, o comportamento desses contaminantes nas cadeias alimentares e na ciclagem biogeoquímica (ESPÍNDOLA e WENDLAND, 2004).

O crescente aumento do descarte de elementos traço no meio ambiente, ou mesmo o seu uso indevido na agricultura, como, por exemplo, o uso de agrotóxicos, ou nas atividades industriais, representam um importante problema ambiental com riscos muitas vezes desconhecidos (COTTA; REZENDE; PIOVAN, 2006).

A maior parte dos elementos traço pode sofrer enriquecimento por bioacumulação (quando compostos químicos são absorvidos por organismos num mesmo nível trófico) em diversos níveis tróficos, seja em plantas, peixes e mamíferos. A concentração do elemento aumenta com o aumento do nível trófico e seus efeitos dependem da toxicidade do mesmo. Isso representa uma das maiores influências das atividades do homem sobre a biosfera. (DIOP *et al.*, 2015; JING; KJELLERUP, 2017)

A detecção e determinação destes elementos traço em águas naturais são de considerável importância, não só como uma forma de estabelecer sua influência nos vários ecossistemas, mas também para monitorar e controlar as vias críticas pelas quais eles atingem a hidrosfera.

Segundo Zalewska e Danowska (2017) a concentração de substâncias perigosas está em contínuo incremento no ambiente natural, tanto em termos de número como de diversidade.

Para adotar medidas destinadas a melhorar ou a manter o bom estado ambiental, faz-se necessário um monitoramento ambiental. O monitoramento ambiental trata-se de um processo de coleta de dados, estudo e acompanhamento contínuo e sistemático das variáveis ambientais, a fim de identificar e avaliar qualitativa e quantitativamente as condições dos recursos naturais em um determinado momento, assim como as tendências ao longo do tempo. Por meio da união dos resultados, em diferentes matrizes ambientais, de uma mesma área de estudo, é possível avaliar mais detalhadamente o local.

Atualmente a biota tornou-se uma importante ferramenta em programas de monitoramento ambiental, uma vez que a disponibilidade dos contaminantes é medida diretamente. Entre os recursos naturais que são utilizados tem-se: sedimentos, solos, algas, moluscos bivalves, peixes, corais, águas naturais (água doce e água do mar) (BARBOSA, 2013).

Elementos traço podem se tornar um problema ambiental ou de saúde pública em função dos níveis de contaminação de solos, de reservas de água e de alimentos, uma vez que nem todos os elementos possuem função biológica, como, por exemplo, arsênio, chumbo, cádmio e mercúrio. Já os que possuem funções biológicas, possuem limites estabelecidos, como, por exemplo, níquel e selênio (MARCHI et al., 2009).

A quantificação de elementos traço é uma importante ferramenta para auxiliar na avaliação das condições ambientais. Um bom estado ambiental é assumido quando as concentrações de substâncias não causam quaisquer perturbações no funcionamento do ecossistema (ZALEWSKA e DANOWSKA, 2017).

Nesse sentido, o presente trabalho faz parte do projeto interdisciplinar intitulado como: “Ecohidrologia e gestão integrada de recursos hídricos do contínuo fluvioestuarino do rio Santa Maria da Vitória (ES) – EcoHidrSma” financiado pelo FINEP, que tem o objetivo de mapear a bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória em diversas áreas de estudo: biologia, engenharia, geografia, oceanografia e química.

1.3 – Justificativa

A degradação de rios e mananciais vem ocorrendo de forma acelerada em nosso país tornando a água, que é um recurso natural e essencial para a vida de todos os seres vivos, em condições inapropriadas para o uso. Diante de uma forte crise hídrica no país, nossa sociedade passa por um período de reflexão sobre a utilização, necessidade, importância e condições desse recurso, que um dia pareceu infinito.

Tal degradação é um marco nas grandes cidades brasileiras, onde os rios são cercados por grande concentração populacional em suas margens, por atividades hortifrutigranjeiras e por pequenas indústrias situadas ao longo do seu curso. Devido a esse cenário, diferentes cargas de esgoto seguem um mesmo destino, o rio.

Atualmente, o esgoto sanitário não tratado é um dos mais sérios problemas ambientais do país, que compromete os mananciais de abastecimento. Nessa situação se enquadra a bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória, um importante rio de abastecimento das cidades da Grande Vitória, do estado Espírito Santo. Além do abastecimento, esse rio contribui, juntamente com o rio Jucu, na geração de cerca de 25% energia elétrica para o estado.

Diante deste cenário, torna-se necessário investigar a situação da bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória. Nesse sentido, o presente estudo fez um levantamento das condições a nível de elementos traço do rio Santa Maria da Vitória e das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas para saber o nível de concentração atual nas matrizes água e sedimento e o acúmulo de elementos traço, no sedimento, ao longo dos anos.

1.4 – Objetivo

1.4.1 – Objetivo Geral

Avaliar a contaminação por elementos traço (Fe, Mn, Ni, As, Cd, Cu, Co e Pb) nas amostras de água, sedimentos superficial e do testemunho na bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória e da represa Duas Bocas.

1.4.2 – Objetivos Específicos

- Avaliar as figuras de mérito para as metodologias de análise para as matrizes água e sedimento;
- Determinar as concentrações dos elementos traço nas amostras de sedimento superficial para o rio Santa Maria da Vitória e para as represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas;
- Avaliar a concentração de elementos traço em um sistema fluvial;
- Avaliar a retenção de elementos traço nas represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas;
- Determinar as concentrações dos elementos traço nas amostras de água para o rio Santa Maria da Vitória e para as represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas;
- Avaliar as concentrações dos elementos traço nas amostras de água em diferentes profundidades nas represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas;
- Determinar as concentrações dos elementos traço nas amostras de sedimento do testemunho nas represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas;
- Avaliar um histórico da contribuição antrópica e natural por geocronologia nas represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.
- Correlacionar os dados de elementos traço por meio da Análise de Componentes Principais (PCA) e Análise de Cluster (HCA) nas matrizes água e sedimento (superfície e testemunho).

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Elementos traço e o Meio Ambiente

A urbanização é a grande responsável pela degradação de riachos e rios, diminuindo a saúde ecológica na bacia hidrográfica, no continente e ao redor do globo. Devido ao urbanismo, muitos rios urbanos hoje em dia são mais desenhados pela engenharia para controle de fluxo e transporte de sedimento do que por consideração ecológica (OLIVEIRA, 2009).

Estudos têm demonstrado que o desenvolvimento urbano e industrial contribui substancialmente para a contaminação de elementos traço em ambientes hídricos e organismos aquáticos, o que resultou em muita pesquisa focada em áreas industrializadas (TAO et al., 2012).

Cotta et. al. (2006) determinaram as concentrações de elementos traço no sedimento do rio Betari, no parque estadual turístico do Alto Ribeira (São Paulo), região que abrigou indústrias mineradoras. Apesar da exploração ter terminado, os estudos mostram que as atividades mineradoras contribuíram significativamente para os teores de Pb, Zn e Cu encontrados (COTTA; REZENDE; PIOVANI, 2006).

Yousaf et al. (2016) avaliaram a concentração de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solo e vegetais nas áreas urbanas influenciadas pela indústria emergente, no nordeste do Paquistão, e concluíram que Cd, Cr, Ni e Pb excederam os limites seguros para a saúde humana, sendo necessário ações corretivas para eliminar os riscos oferecidos por esses elementos.

A água é a principal via de transporte dos elementos traço, que pode ser realizado como: espécies dissolvidas ou espécies associadas a partículas sólidas. Na coluna d'água os teores de elementos traço dissolvidos sofrem uma variação ao longo do tempo e dos diferentes pontos de amostragem, o que se deve ao grande número de variáveis envolvidas na sua dinâmica, tais como variações diárias e sazonais no fluxo d'água, descargas locais de efluentes urbanos e industriais, variações de pH e condições redox, níveis de detergentes, salinidade e temperatura. Apesar de tais variações, a determinação das concentrações dos elementos traço dissolvidos na

água constitui uma ferramenta útil, em um determinado instante, na avaliação do grau de contaminação de um determinado ecossistema e tem sido utilizada em diferentes trabalhos. Entretanto, a análise dos traços de elementos dissolvidos na água deve ser sempre acompanhada pela análise de outras matrizes, como, por exemplo, o sedimento (SOUSA, 2009).

Os sedimentos são compartimentos de monitoramento preferenciais, uma vez que as concentrações de contaminantes são superiores à água (DADOLAH SOHRAB et al., 2013; DIOP et al., 2015). São reconhecidos como importante sumidouro de elementos traço nos sistemas aquáticos, fornecendo memória de curto e longo prazo da carga de contaminantes para um corpo d'água (TIQUIO et al., 2016).

Nos sedimentos a concentração de elementos é controlada pelo transporte atmosférico, precipitação e os processos de intemperismo, além da contribuição de sistemas de água urbanos. As águas residuais municipais e industriais são os principais contribuintes da poluição de elementos traço para os sistemas aquáticos (Jing and Kjellerup, 2017). A acumulação de poluentes pode levar a picos de poluição na água e à bioconcentração (Quando as substâncias são absorvidas por organismos em concentrações mais elevadas do que as presentes no meio ambiente) no caso de uma mudança nas condições ambientais (pH, potencial redox, etc.) (ROSADO; USERO; MORILLO, 2016).

Sedimento pode ser definido como um material não consolidado, constituído por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química, que podem ser transportadas por água, ar ou gelo, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante e contínua dos processos de intemperismo e erosão (MUDROCH; MACKNIGHT, 1991).

O sedimento é basicamente constituído por:

- Água intersticial, que preenche os espaços entre as partículas;
- Material inorgânico, rochas, fragmentos de conchas e grãos resultantes de um processo natural de erosão;
- Material orgânico que ocupa pequeno volume, mas é um componente importante, por conta da característica de sorção e biodisponibilidade de muitos contaminantes;

- Material de origem antrópica.

As alterações nas condições biogeoquímicas do local podem causar consideráveis trocas sedimento-água entre as fases particuladas (sedimento de fundo e material particulado em suspensão) e as fases aquosas (água sobreposta ou intersticial) podendo resultar na remobilização de elementos traço ligados aos sedimentos. Além dos processos biogeoquímicos, o acúmulo de elementos traço nos sedimentos é também controlado pelo tamanho da partícula, ou seja, quanto menor o grão, maiores são as concentrações de contaminantes, uma vez que partículas pequenas apresentam grandes áreas de superfície para a adsorção por contaminantes (BEVILACQUA, 1996; BOSTELMANN, 2006). Logo, os sedimentos contaminados são uma potencial fonte de poluentes por elementos traço que podem afetar diretamente as águas sobrepostas (TIQUIO et al., 2016). Além disso, quando ingeridos por organismos aquáticos, os poluentes são bioabsorvidos iniciando a biomagnificação (quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro) ao longo da cadeia alimentar (ROSADO; USERO; MORILLO, 2016).

A Figura 1, a seguir, mostra um esquema das contribuições para o transporte de elementos traço em água.

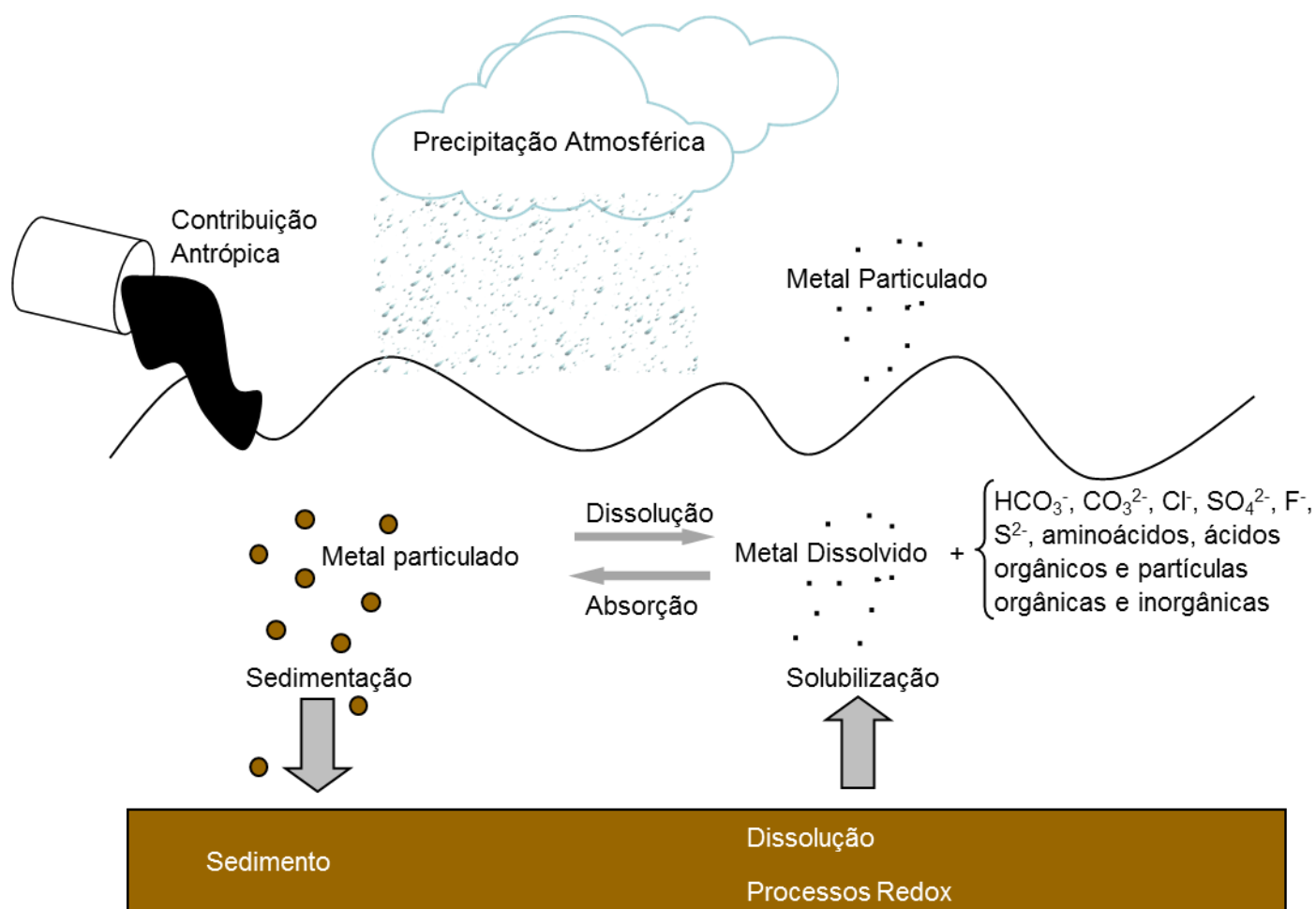


Figura 1 – Transporte de elementos traço na água (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Conforme mencionado, por meio de diferentes fontes, os elementos traço chegam aos rios e represas podendo estar associado ao sedimento e/ou disponíveis na coluna d'água. Tal fato, pode provocar uma contaminação do ecossistema de toda bacia hidrográfica.

2.2 – Bacias Hidrográficas

Bacia hidrográfica é uma área definida e fechada topograficamente num ponto do curso de água, de forma que toda a vazão afluente possa ser medida ou descarregada através desse ponto (GARCEZ; ALVAREZ, 1988).

Os rios são caracterizados pelo movimento horizontal de suas águas e a interação com a sua bacia hidrográfica, da qual ocorre uma permanente contribuição alóctone, principalmente de matéria orgânica. Este recurso de água doce, apresenta uma grande importância para o desenvolvimento social e econômico (CHAPMAN, 1996).

O movimento unidirecional das águas, característica predominante dos rios, é responsável por controlar a estrutura de fundo e a deposição do sedimento. O transporte longitudinal d'água está relacionado ao aspecto físico da bacia hidrográfica e apresenta maiores volumes nas regiões próximas a foz em relação as nascentes. Além disso, a carga de sedimentos e a matéria orgânica particulada fina tendem a aumentar à medida que se aproxima da foz, e a deposição ocorre em relevos de menor declividade (CHAPMAN, 1996).

Um sistema fluvial pode ser dividido em três zonas (Figura 2). A primeira é a zona de produção que corresponde à seção superior da bacia, onde predominam os processos de produção de água e sedimentos; a segunda é a zona de transporte que corresponde à seção intermediária da bacia onde predominam os processos de transporte de água e sedimentos; a terceira é a zona de deposição que corresponde a seção inferior da bacia onde predomina o processo deposição de sedimentos. (CHAPMAN, 1996).

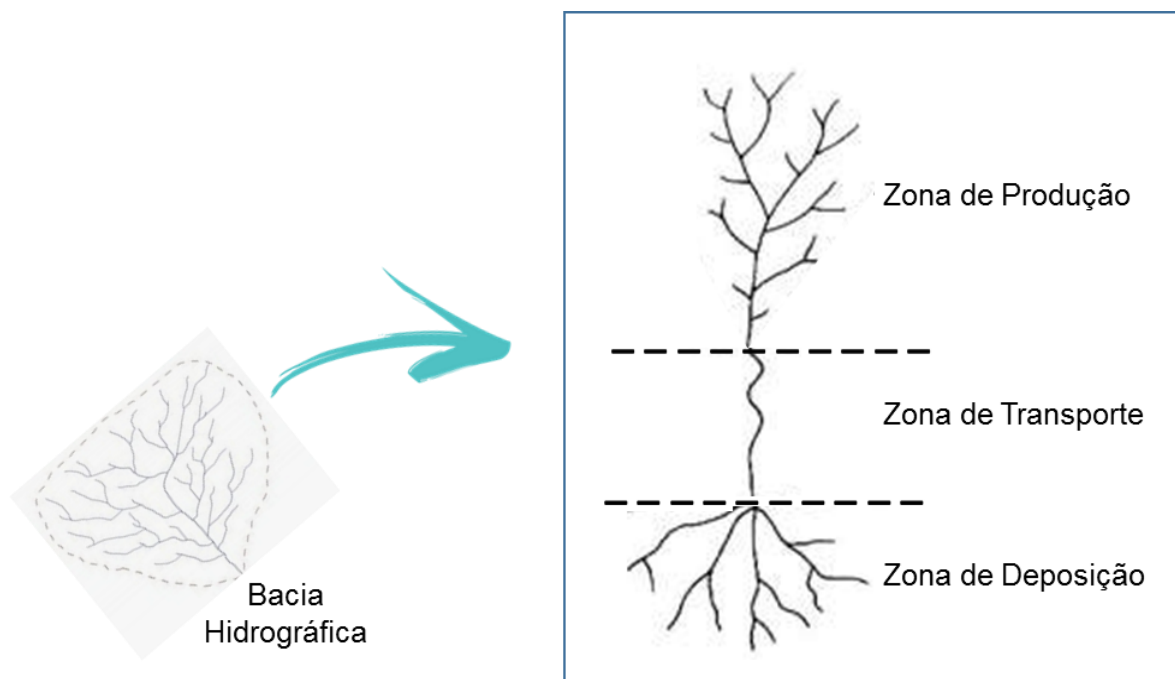


Figura 2 – Zonas de componentes presentes em um sistema fluvial (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

No entanto, essa zonação tem sofrido alterações nos últimos anos devido a diversas atividades humanas, como o desmatamento, o uso do solo e a construção de barragens ao longo do rio.

No curso de um rio, são construídas represas para fins de hidroeletricidade e/ou abastecimento urbano. No Brasil, esse tipo de construção atingiu o seu máximo desenvolvimento entre 1960 e 1970. Muitos desses ecossistemas lacustres artificiais estão em pleno funcionamento, propiciando inúmeros benefícios para as regiões (HENRY, 2007).

As represas são reservatórios que servem como elementos filtrantes de água, já que eliminam as impurezas e retêm sedimentos, matéria orgânica, excessos de nutrientes e outros poluentes (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Nas represas, a sedimentação é um processo extremamente importante, pois limita seu tempo de vida, reduzindo o hipolímnio (camada profunda de lagos e represas, onde não há a ação da luz solar). Essa sedimentação é também uma consequência dos usos da bacia hidrográfica; por exemplo, o desmatamento acelera

a sedimentação, seja pela ação das chuvas, seja pela ação do vento. Pode-se afirmar, portanto, que a entrada inicial de material nos reservatórios é resultante da geoquímica da bacia hidrográfica e da situação desta com relação às atividades anteriores ao fechamento da represa, como o desmatamento e o uso de fertilizantes e defensivos agrícolas (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Se, durante a fase de enchimento, ocorre degradação de vegetação não retirada do futuro lago artificial, o reservatório já se inicia com acúmulo de matéria orgânica particulada e dissolvida, o que causa alterações no seu funcionamento, na biomassa das espécies, na colonização da fauna e na estrutura da rede alimentar. Nas fases mais avançadas da interação do reservatório com a bacia hidrográfica, pode ocorrer um aporte de matéria orgânica, de nutrientes de origem domésticas (esgotos não tratados) ou de agricultura – fertilizantes que aceleram o processo de eutrofização (aumento da quantidade de nutrientes disponíveis no ambiente aquático (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Durante o processo de “envelhecimento” de um reservatório, há um conjunto de pulsos hidrológicos, como a entrada fluvial dos rios tributários e a descarga da represa, que interferem no processo de reorganização e retardam ou aceleram esse processo. Essas descargas rápidas de saídas de fundo dos reservatórios podem alterar profundamente a composição química do sedimento e diminuir consideravelmente a carga interna do sistema, alterando os ciclos biogeoquímicos no reservatório e a jusante (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Por apresentarem baixo tempo de residência para a água, as represas podem ser consideradas, em sua grande maioria, como um estágio intermediário entre um rio e um lago, ou seja, entre um ambiente lótico e lêntico. Além disso, a variação do nível de água pode ocorrer em pouco tempo em função das necessidades do uso de água da usina (ESTEVES, 2011).

A compartimentação das represas é um importante fator. Classicamente, as represas podem ser divididas em três compartimentos: a zona de rio, a zona de transição e a zona lacustre (STRASKRABA, TUNDISI; DUNCAN, 1993; ANA, 2017).

A zona de rio localiza-se próximo ao ambiente lótico, na parte alta da represa, é um ambiente mais raso, com maior fluxo e menor tempo de retenção, menor penetração de luz e maior concentração de material em suspensão e de nutrientes. A

zona lacustre localiza-se próximo à barragem, possui características de um sistema lântico, é o ambiente de maior profundidade, com menor fluxo e maior tempo de retenção, maior penetração de luz e menor concentração de material em suspensão e de nutrientes. Já a zona de transição, possui características intermediárias as zonas de rio e lacustre (TUNDISI; TUNDISI, 2008; ESTEVES, 2011; ANA, 2017).

Os compartimentos de uma represa não são estáticos e podem variar de acordo com o fluxo e as operações da represa, tornando o ambiente dinâmico. Se o tempo de residência d'água for baixo, a represa vai se comportar com características semelhantes aos sistemas lóticos, mas se o tempo de residência for elevado, a represa apresentará comportamentos semelhantes aos sistemas lânticos (ANA, 2017.).

A Figura 3, a seguir, mostra os principais processos funcionais de uma represa.

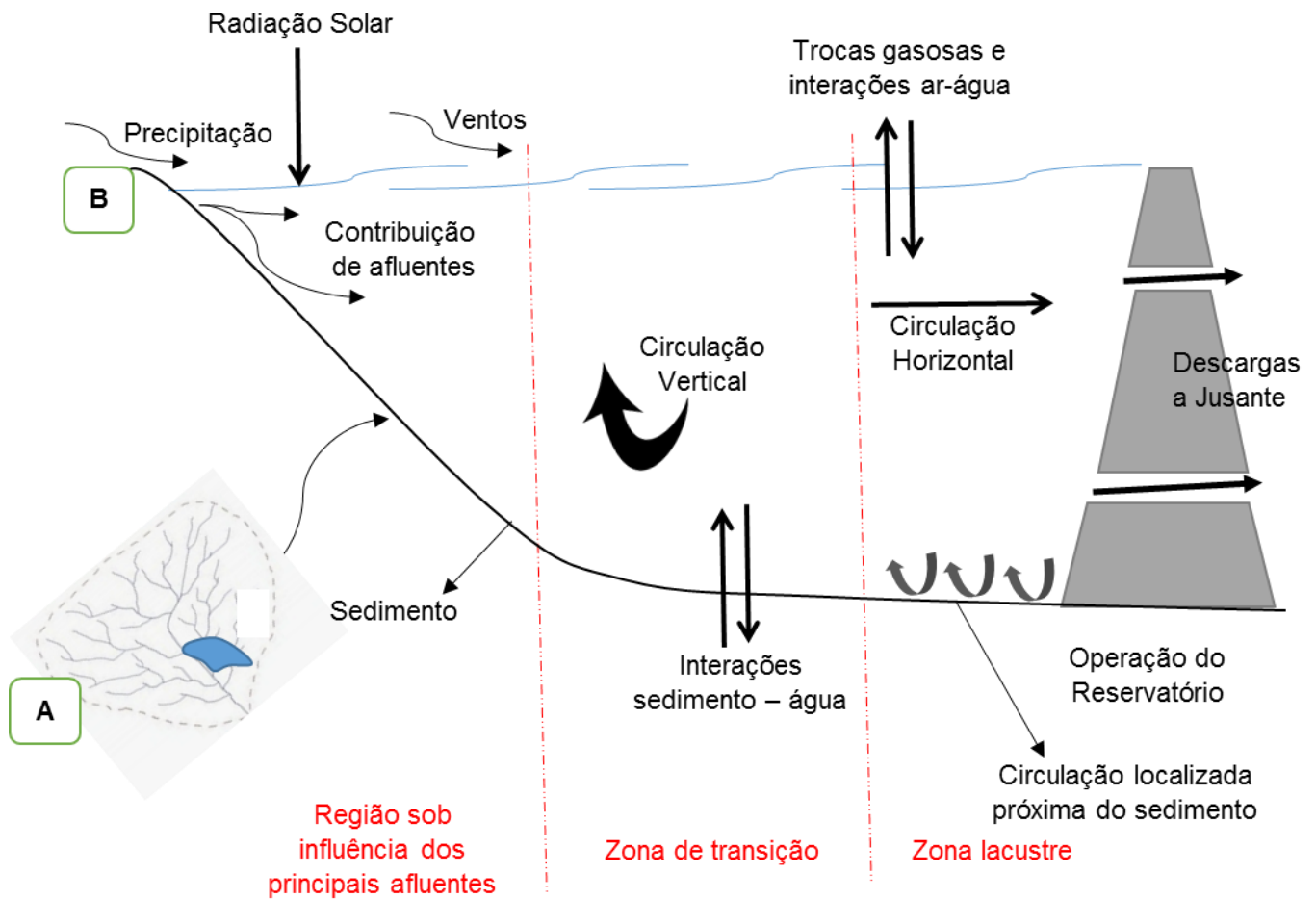


Figura 3 – Processos funcionais dos reservatórios. (A) Bacia Hidrográfica; (B) Reservatório (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Em lagos e represas, a porção iluminada da coluna d'água é denominada de zona eufótica, cuja profundidade limite assumida é aquela onde a intensidade da radiação corresponde a 1% da intensidade que atinge a superfície. Esta profundidade, que pode ser medida pela utilização do disco de secchi, também pode ser chamada de ponto de compensação, já que nesta área a produção primária líquida é aproximadamente igual à respiração das comunidades (ESTEVES, 2011).

O calor entre a água armazenada nas represas e as contribuições externas, como: radiação solar e atmosférica, vento e precipitações resulta num fenômeno conhecido como estratificação. A estratificação é constituída pelo acomodamento de camadas de fluido, ao longo da direção vertical, em decorrência das diferenças de densidade, provocada pela temperatura, concentração de sólidos dissolvidos e em

suspensão. O período de estratificação depende diretamente das condições climáticas, uma vez que o aquecimento térmico da superfície da água pela radiação solar é o principal processo gerador (ANA, 2017).

Devido a diferença de temperatura e densidade na água, basicamente três camadas são formadas, o Epilímnio, o Metalímnio e o Hipolímnio (Figura 4). O epilímnio é a camada de água superior, mais aquecida, menos densa e bastante homogênea devido a ação do vento e ao aquecimento térmico diurno e ao resfriamento térmico noturno. A camada inferior é denominada de hipolímnio, que apresenta temperaturas mais baixas e maior densidade. Já a camada intermediária é o metalímnio, que apresenta uma queda gradual de temperatura em relação epilímnio e apresenta um limite difícil de ser estabelecido. Esta queda gradual da temperatura gera um fenômeno denominado de termoclina (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

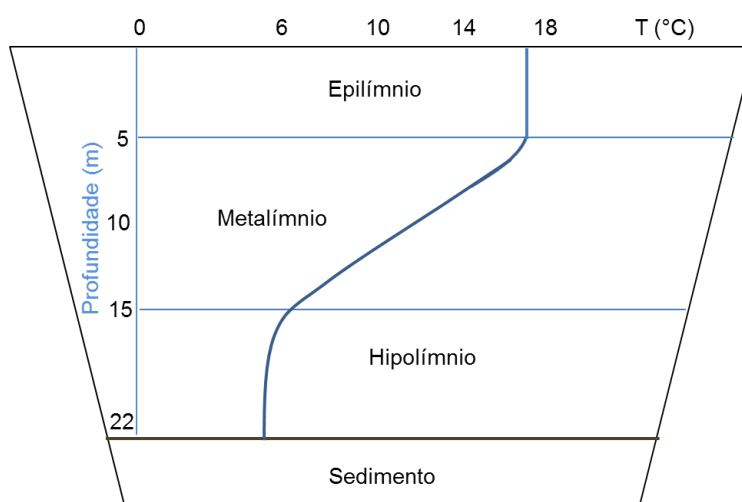


Figura 4 – Estratificação térmica em um lago (TUNDISI; TUNDISI, 2008).

Durante o processo de estratificação, a termoclina restringe a substituição do oxigênio nas camadas mais profundas de água, levando a um déficit de oxigênio no hipolímnio, camada mais profunda, podendo conduzir a condições de anoxia (falta de oxigênio) nas represas (MORTIMER, 1971; ESTEVES, 2011).

Para verificar as condições ambientais da bacia hidrográfica, foram determinados os elementos traço Fe, Mn, As, Pb Cd, Ni, Co e Cu presentes nas matrizes água e no sedimento.

2.3 – Características dos Elementos

Os elementos traço, de fontes naturais e antropogênicas, representam uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde humana devido à sua longa persistência, toxicidade e bioacumulação. Os elementos traço do ambiente tornaram-se uma grande preocupação devido a sua presença cada vez maior nos compartimentos aquáticos, terrestre (solo) e comunidades bióticas em diversas regiões do mundo (TAO et al., 2012).

Nas últimas décadas, os elementos traço têm sido amplamente estudados por seus efeitos tóxicos, acumulação em organismos e bioacumulação nas cadeias alimentares.

Existem 12 elementos traço no ambiente considerados como poluentes prioritários: prata (Ag), arsênio (As), berílio (Be), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), chumbo (Pb), antimônio (Sb), selênio (Se), tálio (Tl) e zinco (Zn). Estes poluentes inorgânicos provêm principalmente de processos metalúrgicos, fabricação de microeletrônica, produção de energia, mineração, descarga de dejetos industriais, pesticidas e fontes naturais (JING; KJELLERUP, 2017).

A seguir, algumas características principais dos elementos de estudo deste trabalho são apresentadas. Além dos poluentes prioritários, como As, Pb, Cd e Cu, foram quantificados os elementos: Co, Ni, Fe e Mn.

- **Ferro**

É o metal mais utilizado no mundo; seus compostos desempenham papéis fundamentais como o transporte de elétrons em plantas e animais, participando no transporte de oxigênio no sangue de mamíferos. Pode ser encontrado em abundância na crosta terrestre e seus principais minerais são: a hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), siderita (FeCO_3) e principalmente a magnetita (Fe_3O_4) e a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Em águas naturais está presente nos estados bivalente e trivalente, podendo ocorrer em estado coloidal ou disperso (OLIVEIRA, 2013).

Entre as fontes antrópicas de ferro estão: (a) as de origem industrial: emissões pelas atividades de mineração, fundição, soldagem, polimento de metais e o uso de

composto de ferro como agente antidetonante da gasolina; (b) as de origem urbana: efluentes de esgotos municipais e industriais e o escoamento superficial urbano; (c) as de origem rural: o uso de fertilizantes (PEDROZO; LIMA, 2001).

As concentrações de elementos traço em sedimentos normalmente excedem às presentes na superfície da coluna d'água da ordem de 3 a 5 de magnitude. Vários parâmetros e processos influenciam a disponibilidade do ferro no sistema aquático (pH e potencial redox do meio, absorção pela biota aquática, deposição do elemento no sedimento). O ferro no sedimento encontra-se complexado, principalmente às substâncias húmicas e sulfetos, que contêm grupos funcionais carboxílicos e fenólicos e que são capazes de reduzir íons metálicos disponibilizando-os por aumentar a sua solubilidade (PEDROZO; LIMA, 2001).

- **Manganês**

O manganês é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre, ocorrendo geralmente com o ferro. Os compostos de manganês mais importantes do ponto de vista ambiental são aqueles que contêm as espécies Mn^{2+} , Mn^{4+} e Mn^{7+} e os principais minerais são: pirolusita (MnO_2), a manganita ($Mn_2O_3 \cdot H_2O$), a hausmannita (Mn_3O_4) e a jacobbsita ($MnFe_2O_4$) (GARLIPP, 2006).

As concentrações de manganês no solo e na água podem ser originárias de produtos e descargas industriais, rejeitos de minas, fertilizantes e determinados tipos de desinfetantes (NASCIMENTO, 2008).

Em lagos e reservatórios onde a estratificação térmica se desenvolve, os sedimentos do fundo podem tornar-se anóxicos e o óxido de manganês previamente depositado pode ser reduzido e dissolvido. A água retirada da parte mais profunda do reservatório de abastecimento pode por vezes conter concentrações significativas de Mn^{+2} dissolvido. A redução de óxidos de manganês dos sedimentos pode ser um fator na acumulação de manganês em muitos ambientes. O Mn^{+2} pode ser redepositado como óxido quando atinge a superfície da camada de sedimento e encontra a água mais oxigenada (HEM, 1985).

- **Arsênio**

O arsênio é um metalóide que ocorre em diferentes formas inorgânicas e orgânicas, que são encontradas no ambiente tanto na ocorrência natural como em atividade antropogênica. As formas inorgânicas de arsênio são mais tóxicas em comparação com o arsênio orgânico (EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY, 2010).

O arsênio é um carcinógeno humano bem conhecido, e o consumo de água que contém níveis inseguros de arsênio dissolvido também causa doenças cardiovasculares e inibe o desenvolvimento intelectual das crianças. Por isso, faz-se necessário o monitoramento da biodisponibilidade de As nos sedimentos é crucial para a gestão da contaminação no ecossistema aquático e a avaliação da qualidade dos sedimentos (SUN et al., 2016; TANG et al., 2017).

O sedimento é um dissipador principal para As na água de superfície, onde as formas de oxidação predominantes são As (V) e As (III). Em ambientes oxidantes, o arsênio está geralmente adsorvido, co-precipitado e arseniato mineral por associação com vários óxidos e minerais argilosos. Em ambientes redutores, o arsênio está presente na forma de sulfeto de arsênio, além do arsenito adsorvido e co-precipitado. Como minerais (por exemplo, arsenopirita e tioarsenatos) também podem estar presentes em ambientes sulfídicos. Quando a condição óxica no sedimento de superfície muda para condição anóxica em sedimentos mais profundos, o arsênio pode ser mobilizado e liberado na fase aquosa da dissolução redutora de óxidos de ferro e/ou redução de As (V) adsorvido e/ou co-precipitado com As (III) que possui fraca afinidade com minerais (SUN et al., 2017).

- **Chumbo**

O chumbo é considerado um metal tóxico prejudicial ao ser humano e pode causar doenças graves tais como o distúrbio do sistema nervoso central, dano cerebral, nos rins e pressão alta. Poluição por chumbo é derivada de atividades antropogênicas como: indústria, mineração, queima de carvão, tintas e fumos de gasolina. Isto aumentou desde o início dos anos 50 a partir de tintas à base de chumbo e gasolina nos países desenvolvidos, bem como emissões Industriais. Tais atividades

podem fazer esse metal bioacumular até 1000 vezes acima do seu nível natural (MORALES et al., 2011; ALYAZICHI; JONES; MCLEAN, 2016).

A presença do metal na água ocorre por deposição atmosférica ou lixiviação do solo e, principalmente, por fontes antrópicas. Ao ser inserido no ambiente aquático, divide-se rapidamente entre o sedimento e a coluna d'água, dependendo do pH da água, dos sais dissolvidos e presença de agentes complexantes orgânicos (SOARES 2012).

- **Cádmio**

O cádmio é um dos metais mais tóxicos, não essencial, encontrado como contaminante ambiental, por fontes industriais e agrícolas. Os gêneros alimentícios são a principal fonte de exposição ao cádmio para a população. A absorção de cádmio após a exposição alimentar em seres humanos é relativamente baixa (3-5%), mas o cádmio é retido no rim e no fígado no corpo humano, com uma semi-vida biológica muito longa variando de 10 a 30 anos. No rim, o seu acúmulo pode causar disfunção renal (ALEXANDER et al., 2009; WAN; ZHANG, 2012).

Com base em estudos ocupacionais a *Research on Cancer* classificou o cádmio como um carcinógeno humano (Grupo 1). Dados mais recentes sobre a exposição humana ao metal na população têm sido estatisticamente associada ao aumento do risco de câncer, como no pulmão, endométrio, bexiga e mama (WAN; ZHANG, 2012).

A concentração de metais no sedimento pode ser maior que na coluna d'água. Mas esse metal pode ser remobilizado e liberado de volta à coluna d'água quando condições ambientais como pH, potencial redox e salinidade são alteradas, levando a efeitos biológicos significativos em organismos aquáticos ou mesmo em humanos através da cadeia alimentar (LI et al., 2017).

- **Níquel**

O níquel é um elemento natural da crosta terrestre e, como consequência, pode ser encontrado naturalmente em compartimentos ambientais, como água, solo e ar. O níquel é um micronutriente essencial para o crescimento das plantas que está

presente numa vasta gama de culturas primárias, animais e gêneros alimentícios. Pode ser utilizado em muitas aplicações industriais, tais como a fabricação de aço inoxidável (para construção, alimentação e aplicações médicas) e ligas de níquel (para fabricação de turbinas), bem como a produção de artigos de consumo cordão, pulseira, baterias e produtos eletrônicos. A produção e utilização industrial de níquel, bem como a queima de combustíveis podem contribuir para os níveis de níquel nos compartimentos ambientais (QING et al., 2014; HABER et al., 2016).

Anualmente, 26 mil toneladas de níquel são dispersas na atmosfera por fontes naturais, enquanto as atividades antropogênicas são responsáveis por uma entrada de 47 mil toneladas, sendo que o petróleo é uma importante fonte de poluição antrópica. Logo, ele é conhecido como um indicador de poluição por petróleo bruto. Quando o níquel é inserido na água, é transportado como partículas precipitadas com material orgânico. Nos sedimentos, está depositado sob a forma de precipitados, complexos, adsorvidos sobre a argila e também absorção à biota (QUINÁGLIA, 2006; CHAHARLANG et al., 2016).

- **Cobalto**

O cobalto tem ampla presença na maioria das rochas, solo, plantas e animais em pequenas quantidades. É um dos elementos essenciais necessários para o ser humano e sua deficiência pode causar anemia. Seu papel biológico está ligado a atividade neuronal e a divisão celular (ALKHATIB et al., 2014; WATANABE et al., 2017; ZEESHAN et al., 2017).

As fontes de cobalto no ambiente são naturais e antrópicas. Fontes antrópicas incluem combustão de combustíveis fósseis, indústrias (ligas, tintas, tinta, cerâmica, vidro), agrícolas, laboratoriais. A exposição ao cobalto em concentrações acima de certos níveis pode causar efeitos tóxicos em humanos e animais. Assim, estudos sobre os potenciais efeitos adversos do cobalto nos sistemas biológicos e no ambiente são de grande importância (MUCHEZ; CORBELL, 2012; ZEESHAN et al., 2017).

Os sais de cloreto, nitrato e sulfato são extremamente solúveis. Na água natural os ânions que limitam a solubilidade do cobalto são os fosfatos, carbonatos e hidróxidos em ambientes aeróbicos e o íon sulfeto nos ambientes anaeróbicos,

normalmente ricos em sulfato. O cobalto é adsorvido fortemente pelos sedimentos dos rios, geralmente pelas frações orgânicas (OLIVEIRA, 2007).

- **Cobre**

Quantidades mínimas de cobre são essenciais para o crescimento das plantas, além de ser um importante componente de muitas proteínas. Logo ele também é essencial, em pequenas quantidades, aos seres vivos (CETESB, 2011; HE et al., 2017).

A principal via de exposição humana ao cobre é por via oral. A ingestão de sais pode causar vômito, anemia aguda, dor abdominal e diarreia. Já as crianças são ainda mais sensíveis ao cobre podendo ocorrer danos ao fígado quando a exposição é prolongada ou elevada em alimentos ou água (CETESB, 2011).

Quando o Cu entra na coluna d'água, podem ocorrer as seguintes reações: (1) a dissolução do cobre como íons, (2) a ligação do cobre com o sedimento e (3) a absorção de Cu pelos organismos aquáticos e a consequente acumulação na cadeia alimentar. Sendo a interação com sedimento a que mais prevalece, uma vez que grandes quantidades de Cu são liberadas no ambiente aquático (CHEN; ZENG, 2017).

Assim, os estudos da distribuição de Cu no sedimento auxiliam a compreender o potencial e estado de poluição.

Os elementos em nível traço precisam de técnicas sensíveis, capaz de quantificar com precisão suas concentrações nas amostras em estudo. Para isso, neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de espectrometria multielementar com plasma acoplado (ICP OES e ICP-MS).

2.4 – Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica multielementar e de alta sensibilidade, capaz de analisar elementos em nível traço, que vem contribuindo de forma significativa para solucionar problemas em diferentes áreas de estudo e em diferentes matrizes. A Figura 5, a seguir, apresenta um esquema de um ICP-MS (LEME, 2012).

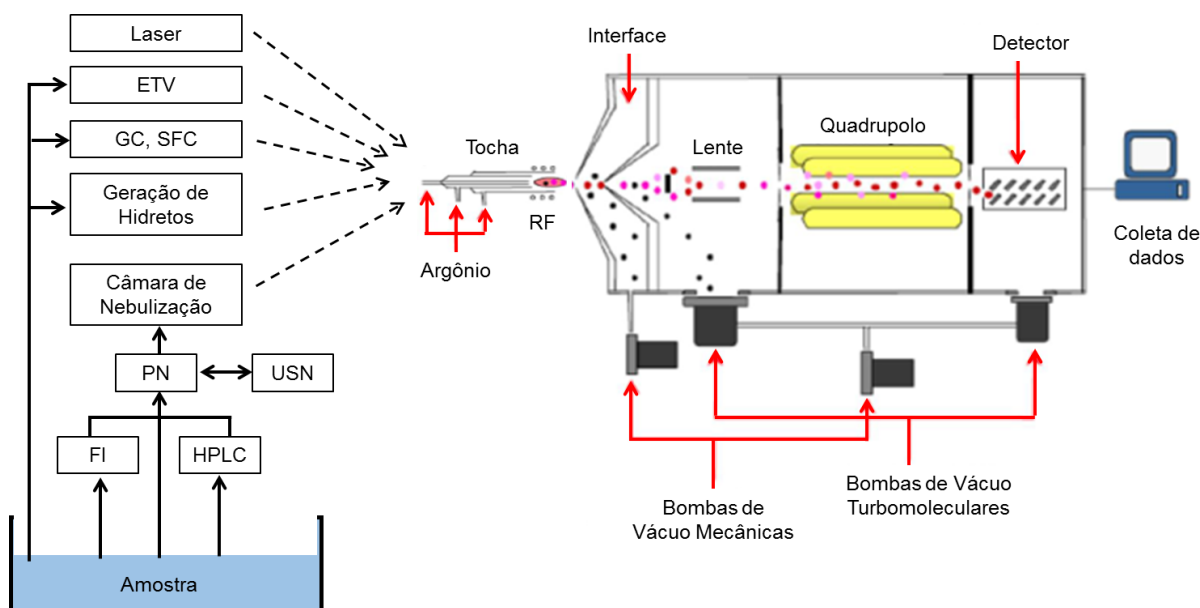


Figura 5 – Esquema de um instrumento de ICP-MS e sistemas de introdução da amostra no plasma. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol (PINTO, 2010).

O ICP-MS pode ser dividido em sistema de introdução de amostra, uma fonte de íons (plasma acoplado), a interface, um sistema analisador de massas (quadrupolo) e um detector de íons (multiplicador de elétrons).

O sistema típico de introdução de amostra é composto por uma bomba peristáltica, um nebulizador e uma câmara de nebulização. A introdução da amostra até o plasma pode ser feita na forma de aerossol líquido ou vapor, o que facilita o processo de homogeneização e aplicação de procedimentos de quantificação com soluções padrão, método das adições de padrão e diluição isotópica. A introdução de amostras sólida no plasma pode ser realizada pela utilização de processos de dissolução ou pela ação de uma radiação laser ou centelha em dispositivos apropriados.

A Figura 6, a seguir, mostra um sistema de introdução de amostra aquosa, onde a amostra é bombeada até o nebulizador que transforma o líquido em um fino aerossol. Este aerossol é encaminhado até à câmara de nebulização onde as gotas maiores são descartadas e as menores são conduzidas, por um fluxo de gás argônio, até a tocha do ICP.

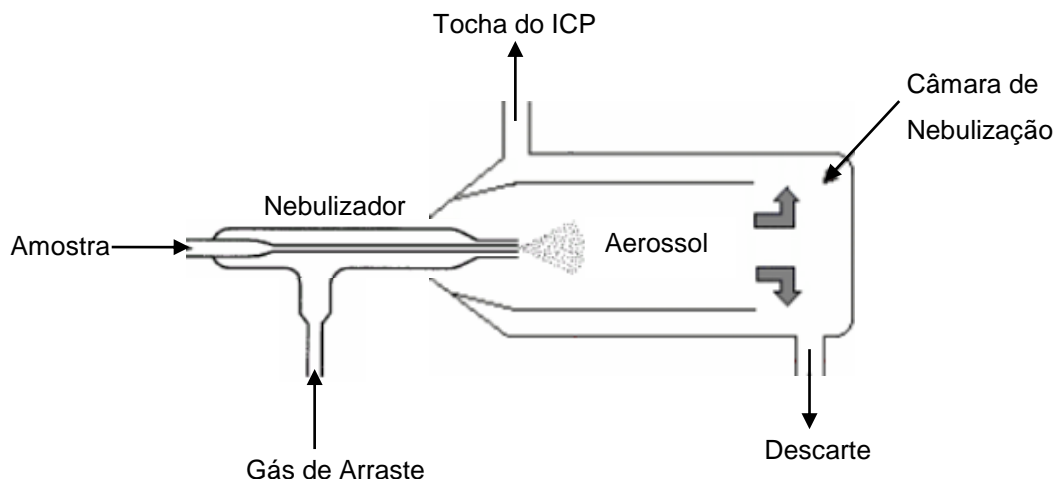


Figura 6 – Sistema de introdução de amostra no ICP.

Quando a amostra chega ao plasma, sob pressão atmosférica e com uma energia de 15,7 eV, ela passa por um processo de dessolvatação, atomização, ionização e excitação dos elétrons presentes na amostra (BARBOUR, 2011).

O plasma é um gás parcialmente ionizado contendo, moléculas, átomos, íons e elétrons livres. É produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte (argônio), mediante aquecimento por indução em uma tocha de quartzo localizada dentro de uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência, operando com frequência e potência apropriadas (PETRY, 2005).

A tocha é formada por três tubos concêntricos por onde flui o gás para a geração do plasma e para outras finalidades. Na parte externa da tocha, é introduzido, tangencialmente, em torno das paredes do tubo, o gás responsável por provocar um isolamento térmico do cilindro mais externo, que resfria as paredes internas do tubo central. O fluxo de gás auxiliar é utilizado para estabilizar o plasma durante a introdução da amostra. Já na seção central, o gás de nebulização é responsável pelo transporte da amostra na forma de um aerossol (Figura 7).

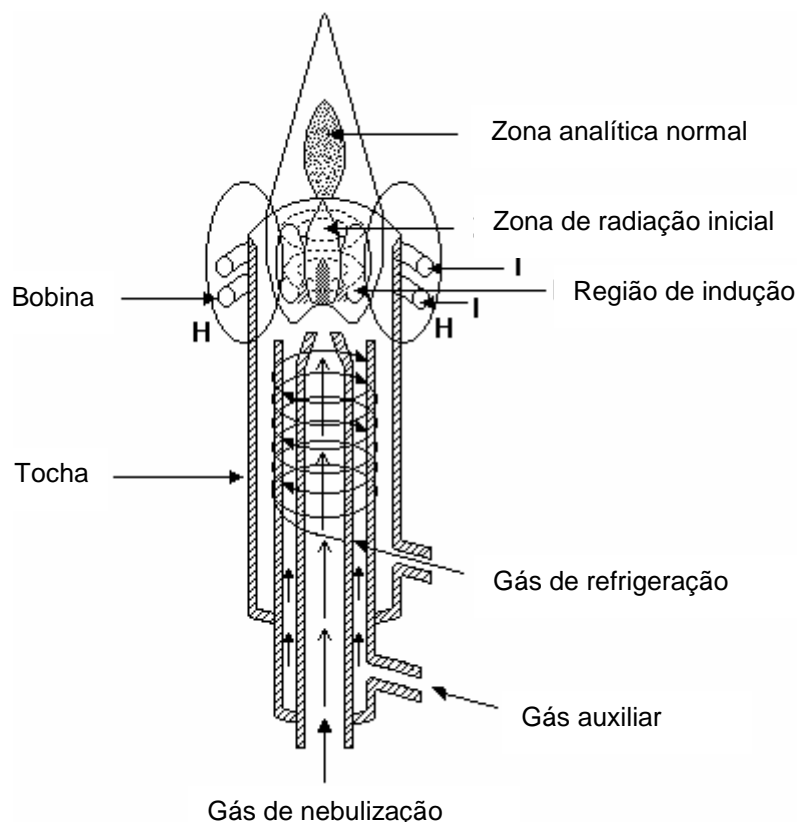


Figura 7 – Representação de uma tocha de ICP, onde H representa o campo magnético produzido e I a bobina de indução (PETRY, 2005).

Logo após, a amostra passa por uma interface para chegar ao quadrupolo. Essa interface é formada por dois cones (Cone amostrador e skimmer) de Ni ou Pt que aguentam altas temperaturas e tem, como principal função, reduzir a pressão e a densidade do feixe, minimizando a perda de íons (aumento de sensibilidade). Com esse intuito, alguns equipamentos ainda contam com um terceiro cone.

O plasma contém igual número de cargas positivas e negativas sendo considerado neutro, significando que o cone coleta íons, elétrons, átomos e moléculas neutras. Como a mobilidade dos elétrons é maior, forma-se uma corrente elétrica entre o plasma e a superfície metálica e como essa corrente é maior que o fluxo de íons, o cone fica carregado com potencial negativo. Com isso, os elétrons são parcialmente repelidos e os íons positivos atraídos na superfície do cone (Figura 8) (GINÉ-ROSIAS, 1999).

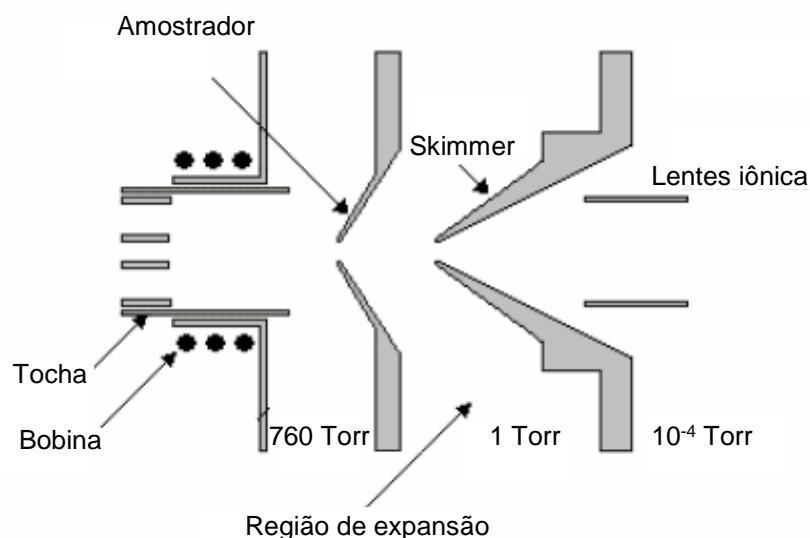


Figura 8 – Configuração do cone de amostragem, do estágio de expansão e do skimmer (NUNES, 2009).

Após passar pelo cone skimmer, o gás chega até um compartimento com uma pressão de 10^{-4} Torr, onde se encontra as lentes iônicas (placas energizadas). Entre essas placas é estabelecido um campo magnético que permite conduzir apenas os íons para o espectrômetro de massas enquanto as partículas neutras são eliminadas pela bomba de vácuo.

Em seguida, os íons são conduzidos a um espectrômetro de massas, que atua como um filtro de massas. Dentre os vários filtros existentes, o quadrupolo é o mais utilizado. Nesse tipo de analisador a resolução independe da distribuição de energia, além disso, possibilita a realização de varreduras de forma rápida.

O analisador de massas quadrupolar (Figura 9) é composto, por dois pares de cilindros paralelos e equidistantes de um eixo central, nos quais são aplicadas diferenças de potenciais (ddp) alternadas (RF) e contínuas (d.c.), estabelecendo um campo quadrupolar bidimensional no plano x-y. Dessa forma, ele é capaz de separar íons pela razão massa/carga (m/z) (GINÉ-ROSIAS, 1999; NUNES, 2009).

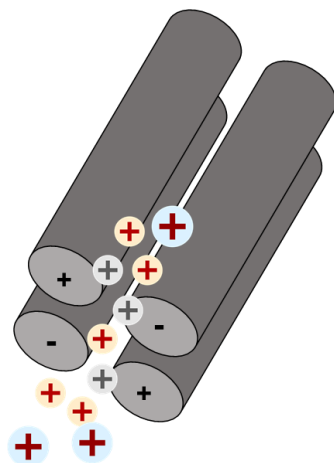


Figura 9 – Esquema de um quadrupolo.

Os íons selecionados pelo analisador de massas são enviados ao detector onde são convertidos em pulsos elétricos. O detector mais utilizado nos quadrupolos é o multiplicador de elétrons secundários, no qual os íons positivos colidem na superfície do primeiro eletrodo (eletrodo de conversão) resultando na formação de elétrons secundários. Os elétrons gerados são acelerados contra outros eletrodos e numa repetição do processo o sinal é amplificado e posteriormente as informações são armazenadas no software (BARBOUR, 2011).

Apesar da técnica de ICP-MS ser uma eficiente técnica na determinação de elementos em nível traço, ela possui um grande problema de interferência que pode ser de origem espectral ou não espectral.

As interferências não espectrais estão relacionadas a fatores que afetam ao processo de transporte da amostra, a eficiência de gerar íons no plasma ou a extração e condução de íons para o analisador de massas.

Já as interferências espectrais ou isobáricas, são causadas por íons que apresentam a mesma razão massa/carga do analito, acarretando num aumento do sinal do analito em questão. Para diminuir a interferência formada pela combinação de espécies abundantes no gás do plasma, no solvente e na matriz da amostra, são utilizadas células de colisão e reação. As celas de colisão são usadas para promover a dissociação induzida por choques, por meio de um gás tampão que promove um encontro entre os íons, induzindo a diminuição da energia cinética dos íons poliatômicos e melhorando, conseqüentemente, a sua transmissão pelo quadrupolo.

Já as celas de reação, promovem a diminuição, principalmente, das interferências por meio de uma reação entre o gás reativo e as espécies de íons (PINTO, 2010; DALFIOR, 2015).

2.5 – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES)

O princípio básico da técnica de ICP OES é a transição eletrônica de um nível de maior energia para outro de menor energia, ou seja, na emissão espontânea de radiação por um átomo ou íon excitado quando retorna ao seu estado fundamental. A radiação é utilizada para a identificação e quantificação de elementos. Cada elemento emite radiação em comprimentos de onda específicos, sendo a intensidade de radiação emitida proporcional à concentração do analito na amostra. As emissões detectadas abrangem as radiações emitidas na região do ultravioleta ao visível, geralmente na faixa de 160 a 800 nm (PEREIRA, 2012).

De acordo com a Figura 10, a seguir, é possível observar que um equipamento de ICP OES é basicamente composto por um sistema de introdução de amostra (nebulizador e câmara de nebulização), tocha de quartzo, gerador de radiofrequência, sistema óptico (espectrômetro) e detector.

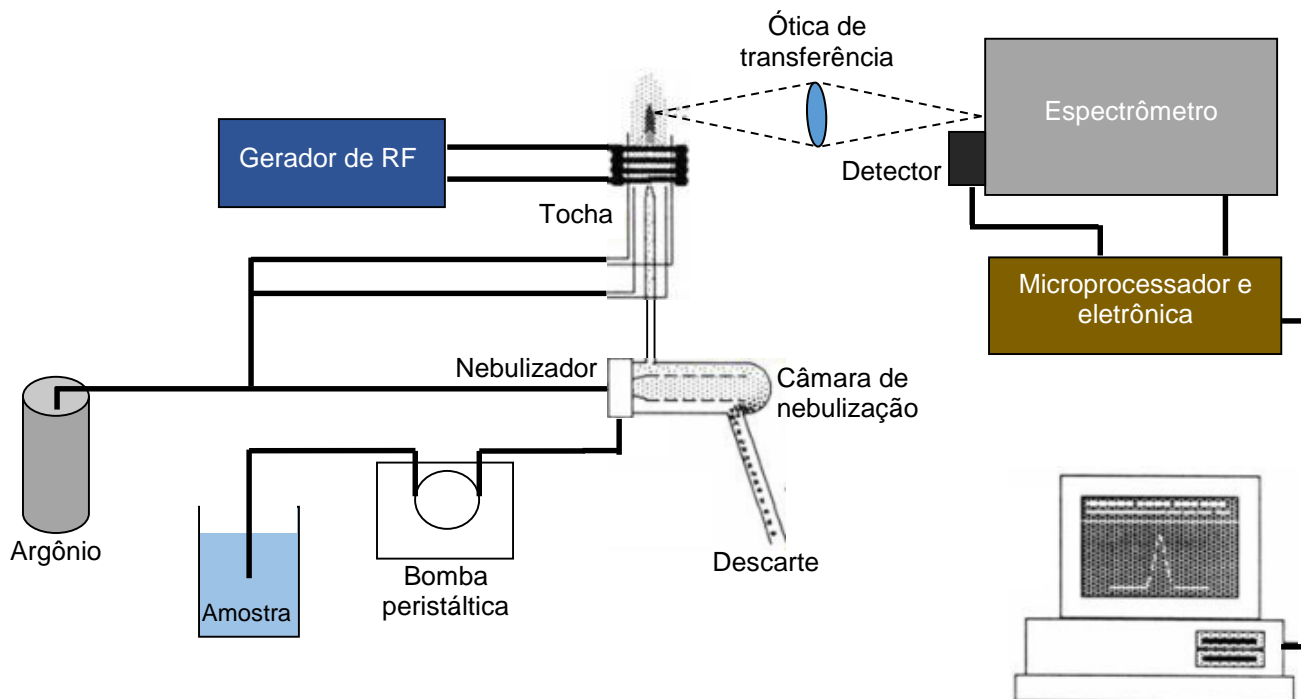


Figura 10 – Esquema básico da técnica de ICP OES (AMORIM, 2012).

O sistema de introdução de amostra, a geração e o funcionamento do plasma e o sistema de detecção são os mesmos da técnica de ICP-MS, logo apresentam o mesmo princípio/funcionamento explicado no item 2.4. A grande diferença entre as técnicas está no espectrômetro.

Um sistema espectrométrico eficiente para ser acoplado à fonte de plasma de maneira a garantir o máximo de sensibilidade e resolução. O plasma pode ser visto de maneira axial ou radial, o que leva a um aumento (vista axial) ou diminuição (vista radial) da sensibilidade. A radiação emitida é direcionada a um sistema ótico constituído por uma fenda de entrada que seleciona uma banda fina de radiação ótica, com as mesmas dimensões da fenda, e que esteja alinhada para focalizar a região do plasma onde os elementos de interesse apresentem a máxima razão entre intensidade da emissão e intensidade do fundo. Deve constar ainda de um espelho colimador para produzir um feixe paralelo que atinge o elemento dispersivo (grade, rede ou prisma) que separa as radiações por comprimento de onda (GINÉ-ROSIAS, 1998). A Figura 11, a seguir, mostra um esquema da orientação do plasma em relação ao sistema ótico.

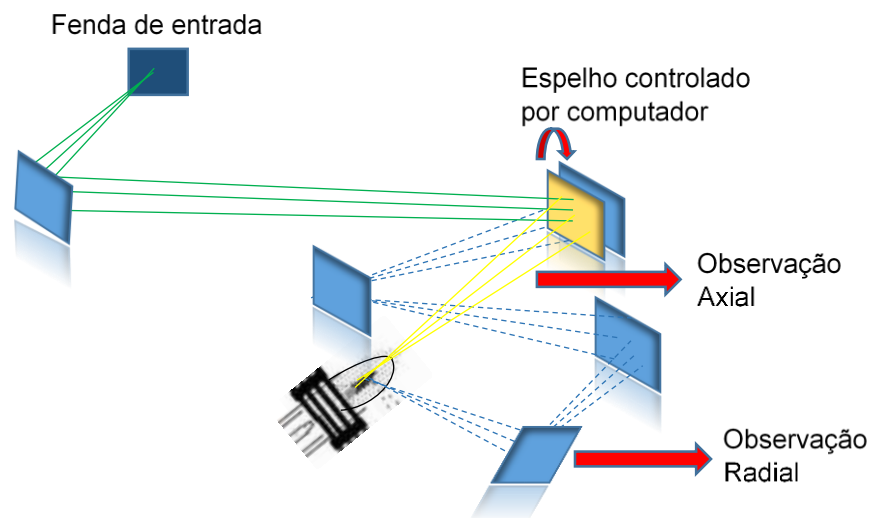


Figura 11 – Orientação do plasma em relação ao sistema ótico.

Conforme o sistema ótico, os espectrômetros são classificados (Figura 12) em simultâneos (todos os comprimentos de onda são medidos ao mesmo tempo) e sequenciais (os comprimentos de onda são medidos um após o outro).

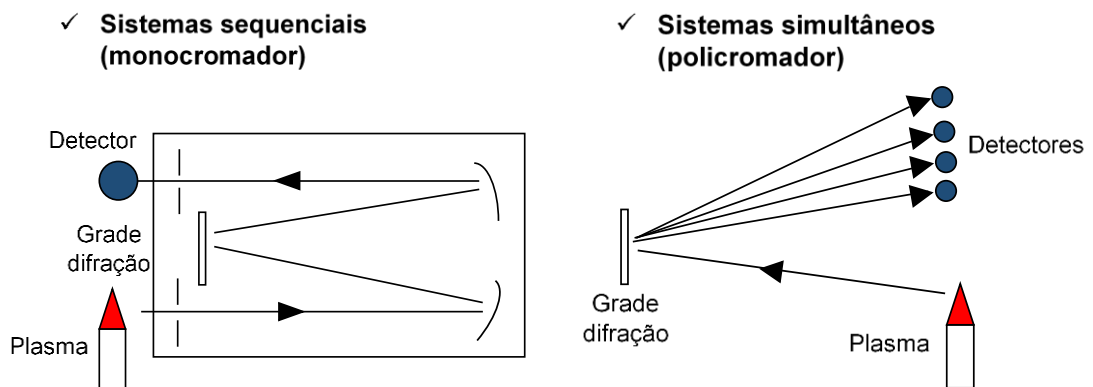


Figura 12 – Condução do sinal ao detector – sistema ótico espectrômetro.

Atualmente os detectores simultâneos são mais utilizados uma vez que geram um menor custo operacional e menor consumo de amostra, quando comparado ao detector sequencial (PETRY, 2005). Detectores com alto poder de resolução são capazes de separar dois comprimentos de onda muito próximos.

As interferências no ICP OES podem ser classificadas em dois tipos: espectrais e não espectrais. As interferências não espectrais são expressas em termos de efeito de matriz e estão relacionadas com todas as etapas do processo de medição em ICP OES, como: nebulização, transporte, atomização, ionização, excitação e emissão (MASSON, 1999). Tais efeitos podem ser solucionados/minimizados pela utilização de padrão interno, diluição de amostra, correção em modelos matemáticos, calibração por adição de padrão, correção de matriz (PETRY, 2005). Já as interferências espectrais estão relacionadas a sobreposição parcial de linhas espectrais (iônica ou atômica) e a sinais de fundo, o chamado background, devido a presença de espécies moleculares no plasma. Estas interferências podem ser corrigidas pela subtração do fundo adjacente a linha espectral (GINÉ-ROSIAS, 1998; PETRY, 2005).

2.6 – Área de Estudo: Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória

A bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória (Figura 13) abrange 1.563,3 km², com altitudes variando entre 0 e 1.300 m. Limita-se a leste com a baía de Vitória, ao norte e a oeste com as bacias dos rios Reis Magos e Doce, e ao sul com as bacias dos rios Jucu, Bubu e Formate – Marinho. Sua nascente pode ser considerada como sendo o córrego Santa Maria. Neste curso, o rio percorre cerca de 122 km até a sua foz na Baía de Vitória (OLIVEIRA, 2011).

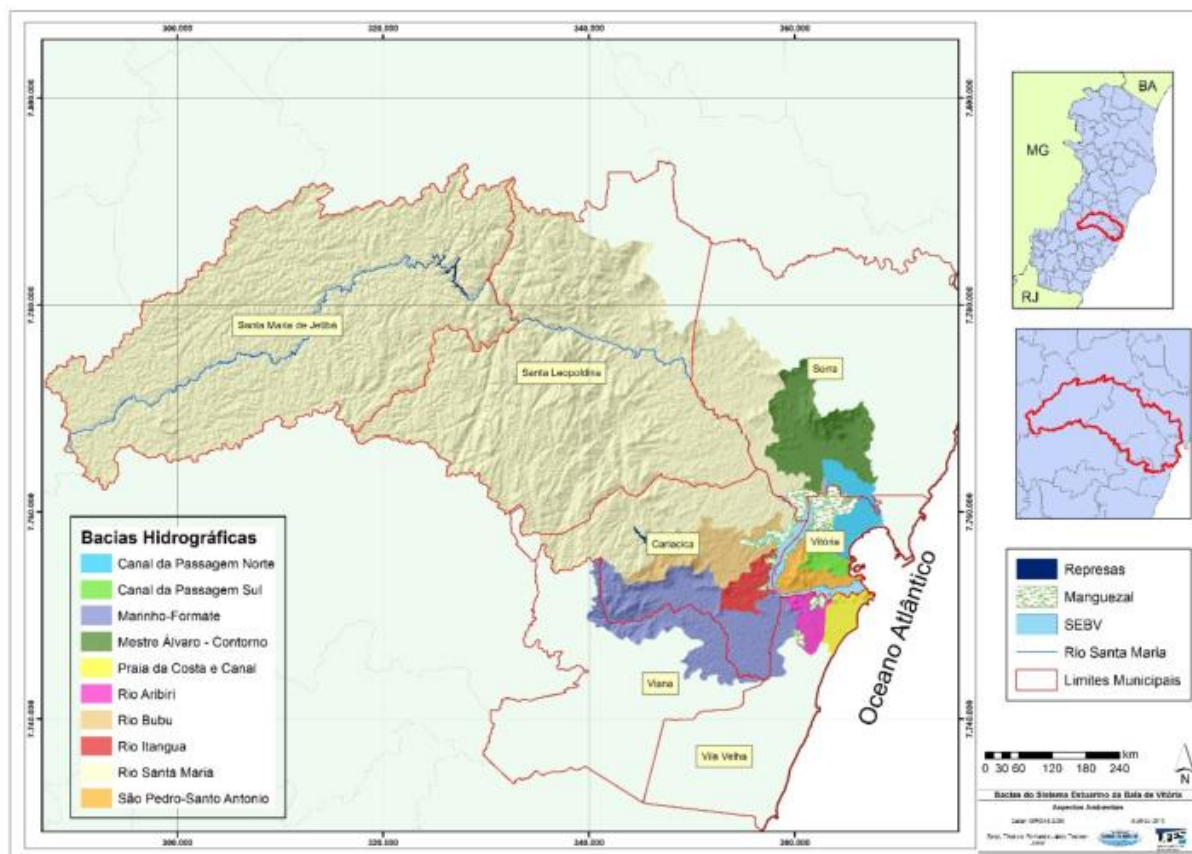


Figura 13 – Bacia Hidrográfica do Rio Santa Maria da Vitória (OLIVEIRA, 2011).

Essa bacia engloba, no seu trecho superior e médio, os municípios de Santa Maria de Jetibá e Santa Leopoldina respectivamente e, na região baixa, parte dos municípios de Cariacica e Serra, sendo que nesse último está localizada a estação de tratamento de água da Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN) que capta e trata a água utilizada para abastecimento dos municípios de Serra e Vitória.

Seu período de cheia corresponde aos meses de dezembro a março, com as maiores vazões ocorrendo em dezembro. As menores vazões ocorrem nos meses de julho a outubro, sendo a mais baixa vazão registrada em setembro (OLIVEIRA, 2011).

A bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória recebe diariamente uma grande carga orgânica de esgoto doméstico e industrial oriunda de áreas urbanas e rurais (Figura 14). A geração total de matéria orgânica, considerando as porcentagens de áreas urbanas e rurais dos municípios dentro da região, é de 38,27 ton DBO/dia. Considerando-se a depuração que ocorre com os efluentes ao passar pelos sistemas de tratamento existentes, a carga orgânica que efetivamente contribui para a bacia

hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória é de 19,04 ton DBO/dia. Em relação à geração total de matéria orgânica por Unidade de Planejamento (Forma de gestão pública compartilhada da água), verifica-se que a maior concentração de cargas é de 35,7 ton DBO/dia, localizada no Baixo Santa Maria da Vitória (onde se situam os municípios da Região Metropolitana da Grande Vitória) sendo a carga orgânica remanescente de 17,6 ton DBO/dia (CBH, 2015).

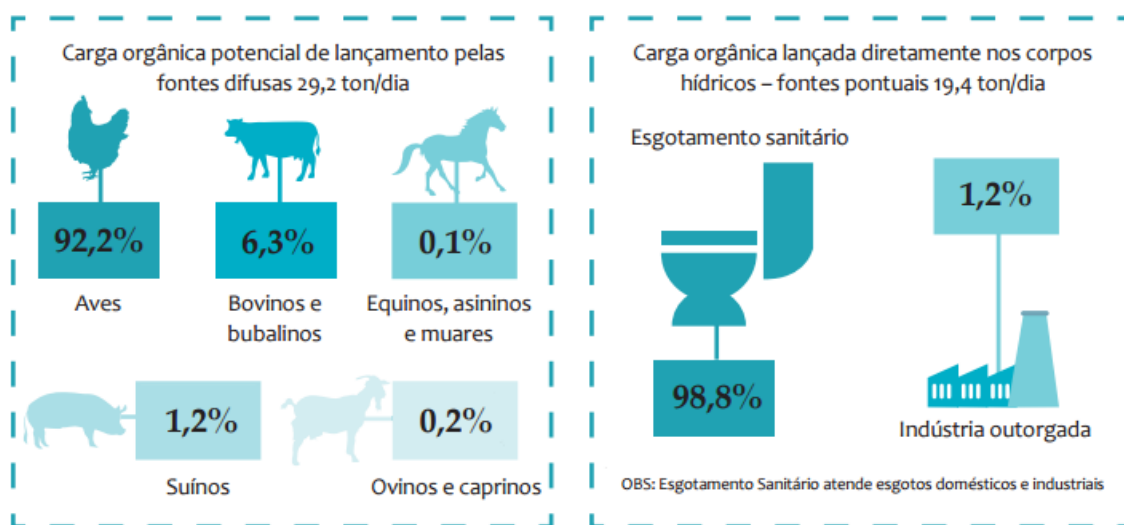


Figura 14 – Quantificação final das cargas orgânicas lançadas diariamente na bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória (CBH, 2015).

O tipo de indústria encontrado ao longo da bacia hidrográfica demonstra a predominância do setor de transformação, tanto nos municípios das unidades de planejamento (UP) Baixo Santa Maria da Vitória (SMV), como nas UP Médio Santa Maria da Vitória. A UP Médio SMV é representada principalmente pelo município de Santa Maria de Jetibá, com 76 indústrias, com a predominância de fabricação de produtos de madeira, seguido do setor alimentício. Em termos quantitativos o setor da construção civil é o que possui maior expressão, especialmente no município de Vitória, localizada na UP Baixo SMV. A capital capixaba ainda se destaca no setor alimentício (67 industriais), seguido de Cariacica (27). Outro setor com destaque na UP Baixo SMV refere-se ao metalmeccânico, com predominância em Cariacica (43), seguido de Vitória e Serra, ambos com 30 Indústrias (CBH, 2015).

O tipo de indústria encontrado ao longo da bacia hidrográfica demonstra a predominância do setor de transformação, tanto nos municípios das unidades de planejamento (UP) Baixo Santa Maria da Vitória (SMV), como nas UP Médio Santa Maria da Vitória. A UP Médio SMV é representada principalmente pelo município de Santa Maria de Jetibá, com 76 indústrias desse tipo, com a predominância de fabricação de produtos de madeira, seguido do setor alimentício. Em termos quantitativos o setor da construção civil é o que possui maior expressão, especialmente no município de Vitória, localizada na UP Baixo SMV. A capital capixaba ainda se destaca no setor alimentício (67 industriais), seguido de Cariacica (27). Outro setor com destaque na UP Baixo SMV refere-se ao metalmeccânico, com predominância em Cariacica (43), seguido de Vitória e Serra, ambos com 30 Indústrias (CBH, 2015).

Solo é um ambiente natural, resultante da alteração das rochas pela ação conjunta de diversos fatores, tais como material de origem, clima, organismos vivos, topografia e tempo geológico (OLIVEIRA, 2011). A decomposição das rochas ocorre por meio de agentes físicos, como temperatura, e químicos, como a ação da água que resulta na hidrólise dos minerais.

A bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória, é composta principalmente pelos seguintes solos (OLIVEIRA, 2011):

- **Latossolos** – são solos minerais, predominante na bacia, ocorrendo desde a parte baixa até a nascente do rio Santa Maria da Vitória. São solos porosos a muito porosos, com textura argilosa, bem drenados e de alta permeabilidade. Em geral apresentam problemas de fertilidade. São pouco propícios à erosão, porém as condições de relevo favorecem a erosão superficial.
- **Cambissolos** – são solos minerais.
- **Neossolos** – são solos constituídos por materiais minerais ou orgânicos, pouco evoluídos. Formados pela deposição de sedimentos por via fluvial, ocupam posições de baixa declividade ao longo dos rios, logo, são pouco susceptíveis à erosão.
- **Gleissolos** – são solos hidromórficos, constituídos por materiais minerais. São orgânicominerais, rasos, pouco desenvolvidos, e apresentam alto teor de

matéria orgânica. Estão localizados em áreas de relevo plano, mal drenados, com lençol freático bastante elevado.

- **Alissolos** – são constituídos por materiais minerais com alto teor de alumínio. São solos minerais, caulíníticos, e possuem textura argilosa.
- **Argissolos** – são solos de pequena ocorrência na bacia, constituído por materiais minerais com argila.

A Figura 15, a seguir, a classe de solos presentes na bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória.

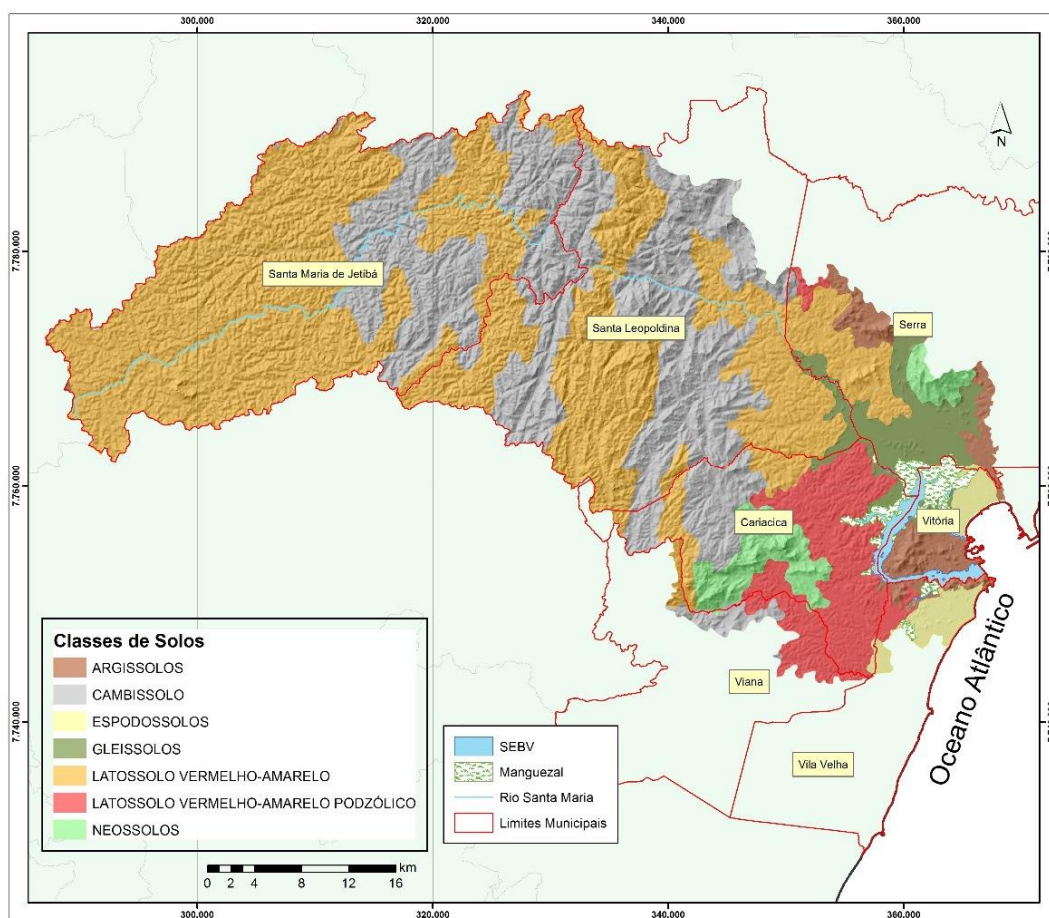


Figura 15 – Classes de solos das bacias hidrográficas do SEBV (JUNIOR, 2016).

Tabela 1 – Localização das estações amostrais das amostras de água e sedimento no rio Santa Maria da Vitória.

Ponto	Localização
RSM1	Montante a represa Rio Bonito
CSL	Córrego São Luiz – Santa Maria Jetibá
RSM2	Jusante a Rio Bonito
RSM3	Santa Leopoldina
RSM4	Aroaba – Jusante a represa Suíça

3.1.2 – Represa Rio Bonito

Para a coleta de água e sedimento superficial foram selecionadas 3 estações ao longo da represa Rio Bonito (RB), localizadas nas: zona de rio, zona de transição e zona lacustre, e uma quarta estação para a coleta do sedimento do testemunho (Figura 17), localizada na região de maior profundidade da represa. A represa Rio Bonito possui área de 2,2 km² e profundidade máxima de 30,0 m. O uso da terra no entorno da represa é caracterizado por fragmentos florestais e atividades agropastoris, sendo que o córrego São Luiz que drena a área urbana do Município de Santa Maria de Jetibá (31.176 habitantes em 2010) desagua na porção superior da represa de RB (IBGE, 2011).

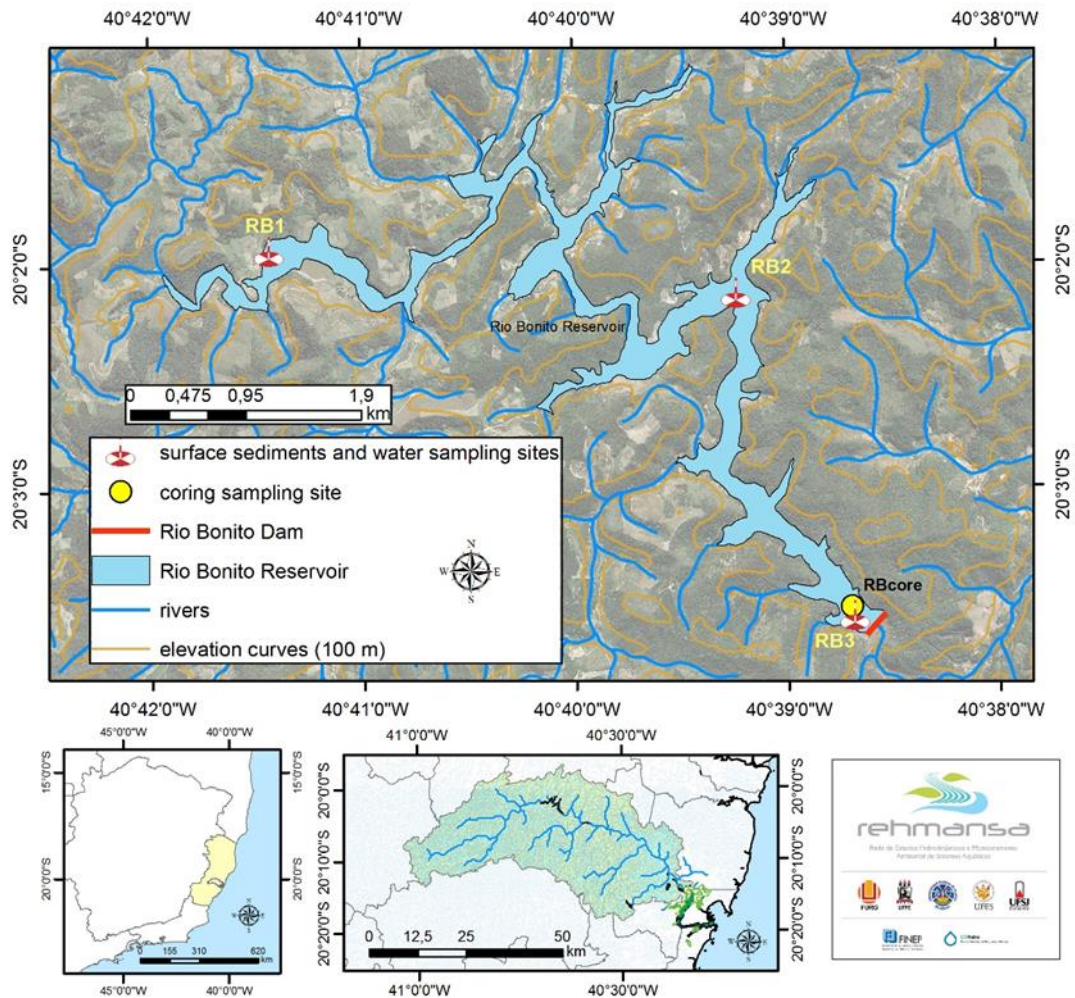


Figura 17 – Represa Rio Bonito: estações amostrais.

3.1.3 – Represa Suíça

Para a coleta de água e sedimento superficial foram selecionadas 2 estações ao longo da represa Suíça (S), localizadas nas: zona de rio e zona lacustre, e uma terceira estação para a coleta do sedimento do testemunho (Figura 18), localizada na região de maior profundidade da represa. O reservatório possui uma área inundada de 0,6 km², um volume de 1.300.000 m³, e está cercado por região de pastagem, pequenas propriedades rurais e área de vegetação florestal (RUBIM, 2006).

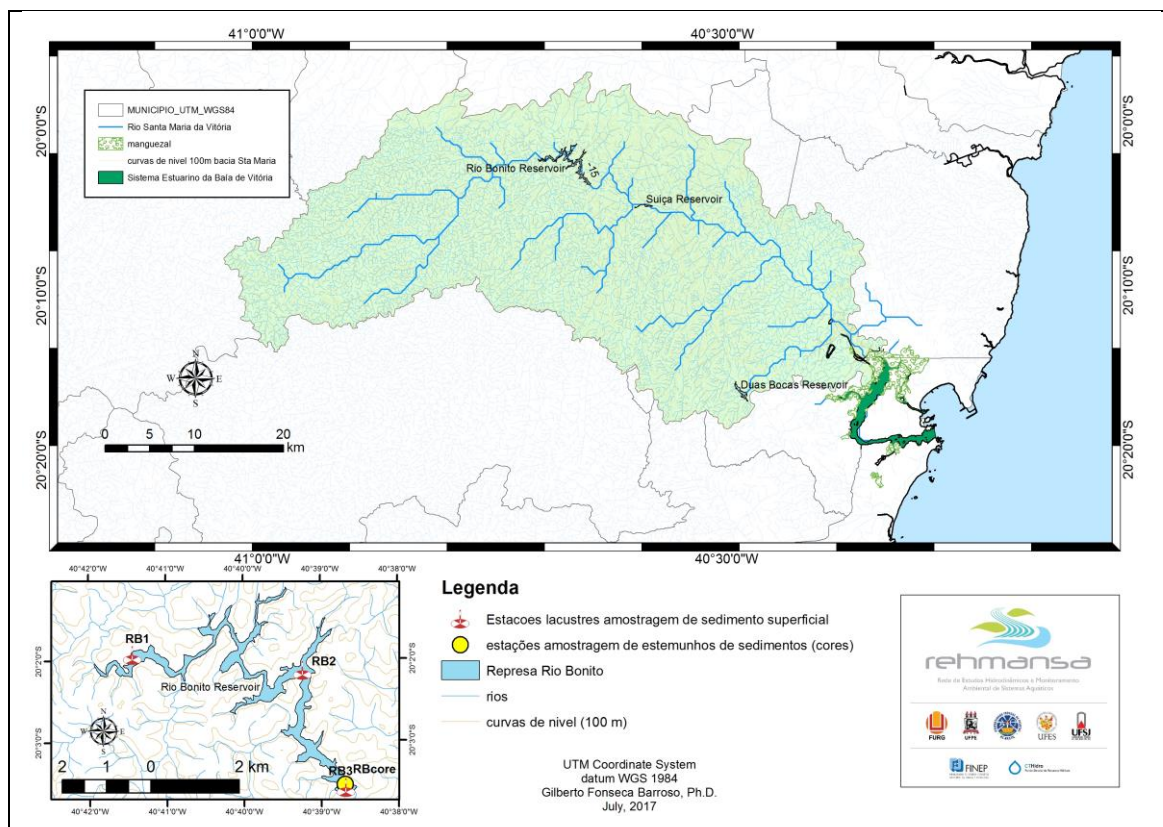


Figura 18 – Represa Suíça: estações amostrais (TROCAR).

3.1.4 – Represa Duas Bocas

A represa Duas Bocas (Figura 19) é um tributário do rio Santa Maria da Vitória construído nos anos de 1949 a 1954 e inaugurado pelo presidente da República Getúlio Vargas. Está localizado dentro da Zona Núcleo da Reserva Biológica de Duas Bocas, dentro da região do baixo Santa Maria da Vitória (SMV), possui uma área de 0,5 km² e uma vazão máxima regularizada de 0,25 m³ s⁻¹. Essa represa abastece parte da Grande Vitória, sendo operado pela Companhia Espírito Santense de Saneamento – CESAN.

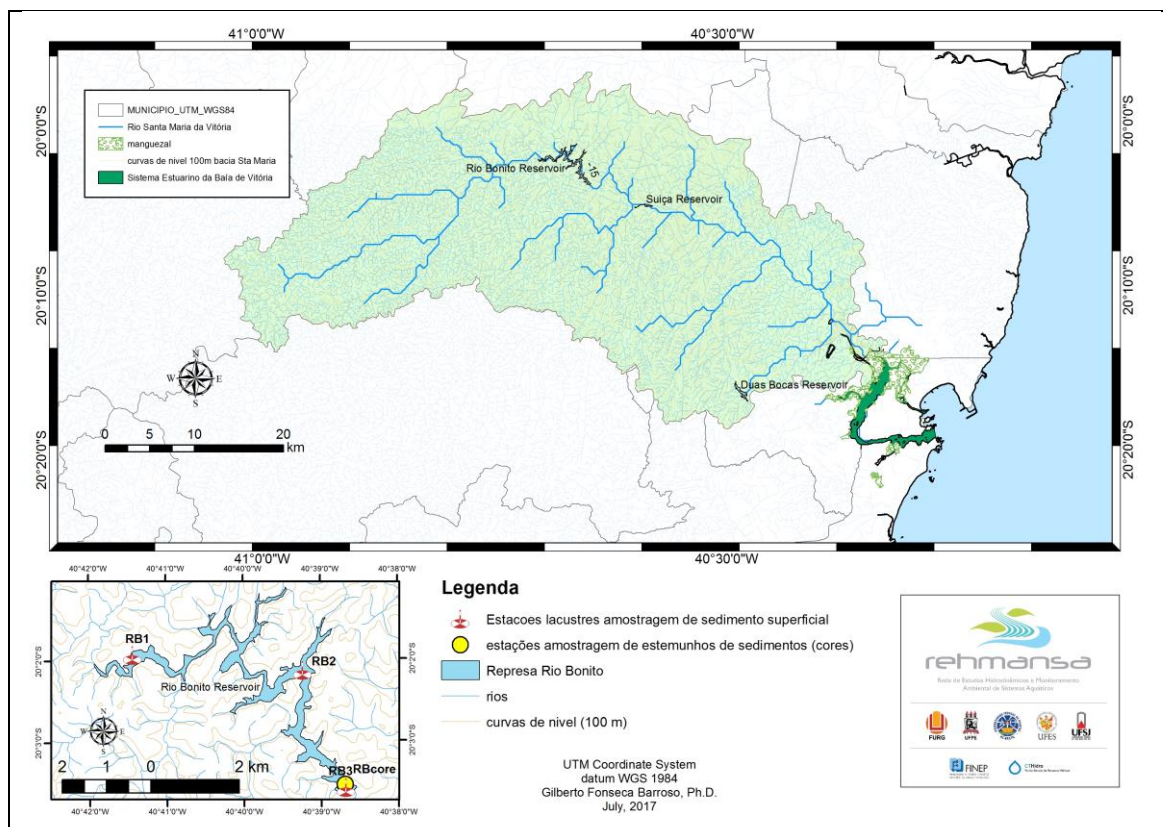


Figura 19 – Represa Duas Bocas: estações amostrais (TROCAR).

3.2 – Preparo e Análise das Amostras

As amostras de sedimento superficial, das represas, foram coletadas em março (final do período chuvoso) e novembro (início do período chuvoso) de 2016 com draga de Ekman em aço inox (Figura 20). As amostras de água foram coletadas, no mesmo período, com garrafa de Niskin General Oceanics em pvc de alta densidade (2,8 L) (Figura 21) na superfície de cada estação e em diferentes profundidades, de acordo com a profundidade de cada estação, em cada represa (Tabela 2).



Figura 20 – Draga utilizada na coleta das amostras de sedimento superficial das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.



Figura 21 – Garrafa de Niskin utilizada na coleta das amostras de água das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

Tabela 2 – Profundidade de coleta das amostras de água nas represas de Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas para as campanhas de março e novembro.

	Estação	Profundidade de coleta nas represas		
		Rio Bonito	Suíça	Duas Bocas
Março	E1	Superfície	Superfície e 2 m	Superfície
	E2	Superfície, 5 m e 20 m	-----	Superfície e 4,5 m
	E3	Superfície	Superfície e 2 m	Superfície, 4,5 m e 8 m
Novembro	E1	Superfície	Superfície e 2 m	Superfície
	E2	Superfície, 2 m e 9 m	-----	Superfície e 2 m
	E3	Superfície, 3 m e 19 m	Superfície, 3 m e 5 m	Superfície, 3 m e 9 m

Para a coleta das amostras no rio Santa Maria da Vitória foram utilizadas garrafas plásticas, previamente descontaminadas, para as amostras de água, e um balde e sacos plásticos, previamente descontaminados, para as amostras de sedimento.

Ao longo do rio Santa Maria da Vitória, para as duas campanhas, e nas estações mais profundas de cada represa, segunda campanha, foram medidos alguns parâmetros físico-químicos (turbidez, condutividade, sólido total dissolvido, oxigênio dissolvido e pH) por meio de uma sonda multiparâmetros Horiba U-22.

As amostras do testemunho foram coletadas em novembro de 2016 com o coletor hammer corer (Uwitec) (Figura 22) nas represas de Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas com tubo de 120 cm de comprimento e 8 cm de diâmetro.



Figura 22 – Coletor das amostras de sedimento do testemunho das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

As amostras do testemunho foram fatiadas de 2 em 2 cm até a profundidade de 40 cm; de 4 em 4 cm entre as profundidades de 40 e 60 cm e de 10 em 10 cm até o final do testemunho coletado, de 80 cm (Figura 23).

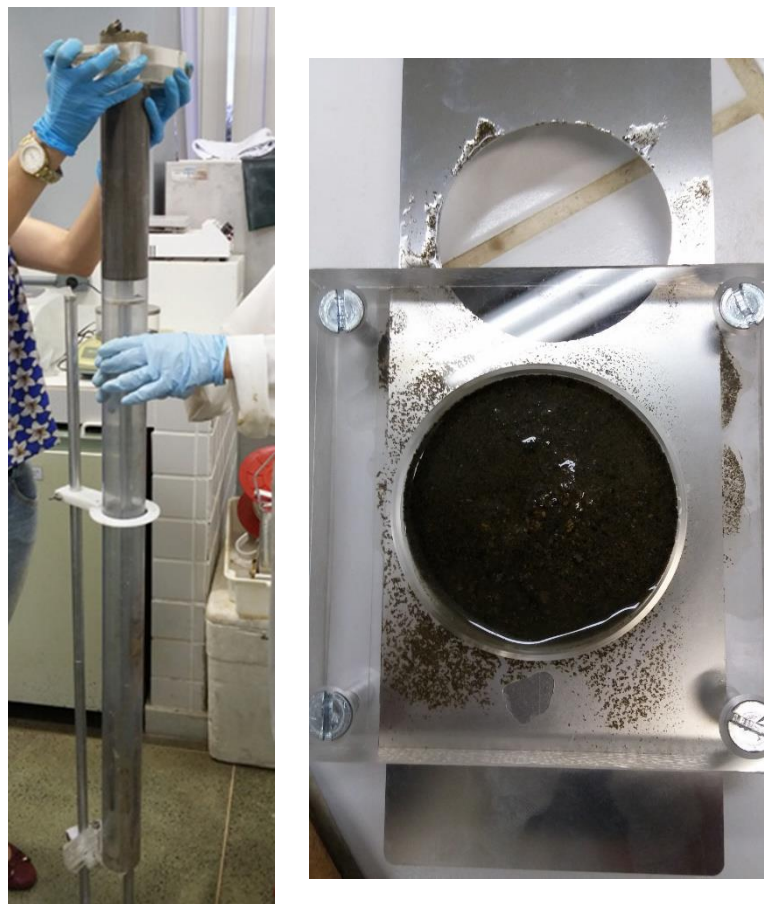


Figura 23 – Fatiamento das amostras de sedimento do testemunho das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

As amostras de sedimento superficial e do testemunho foram secas em estufa a 60°C até peso constante, sendo em seguida peneiradas em tela de Nylon® (2 mm) e acondicionadas em sacos plásticos descontaminados.

Para a decomposição das amostras de sedimento foi utilizado o método EPA 3051a. Nesse processo foi pesado 0,250 g de amostra seca e adicionado 10 mL de HNO₃ concentrado. Em seguida, as misturas foram decompostas utilizando aquecimento por radiação micro-ondas (Multiwave GO, Anton Paar, Suíça), segundo o programa da Tabela 3, a seguir. A fim de verificar a eficiência do procedimento de decomposição da amostra, realizou-se a mesma decomposição utilizando material de referência certificado CRM 8704, Buffalo River Sediment (sedimento de rio), semelhante a matriz estudada. Todas as análises para as amostras de sedimento foram realizadas em triplicata.

Tabela 3 – Programa de decomposição de sedimento utilizado no micro-ondas.

Etapas	Tempo	Temperatura
Rampa	3 min	100°C
Permanência	2 min	100°C
Rampa	5 min	180°C
Permanência	10 min	180°C

Para as amostras de água, as mesmas foram filtradas, em papel de filtro qualitativo faixa preta, acidificadas com HNO₃ à 2% v/v e analisadas. Cada amostra de água foi analisada uma única vez.

A determinação dos elementos traço das amostras de água, sedimento superficial e sedimento do testemunho foram realizadas no ICP-MS (Nexlon 300D, Perkin Elmer, Estados Unidos) (Tabela 4) e por ICP OES (Optima 7000DV, PerkinElmer, Alemanha) (Tabela 4), para os elementos Fe, Mn, Co, Ni, Cd, As, Pb e Cu (Tabela 4).

Tabela 4 – Condições e parâmetros instrumentais do ICP-MS e do ICP OES.

Condições Operacionais		
Parâmetros Instrumentais	ICP-MS	ICP OES
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro com anteparo	Ciclônica de vidro com anteparo
Nebulizador	Concêntrico Meinhard, Tipo C	Concêntrico Meinhard
Cones	Níquel 1,1 mm i.d.	-----
Tocha	Tocha de quartzo EasyGlide™	1 slot
Potência da radiofrequência	1450 W	1250 W
Introdução da amostra	Bomba peristáltica	Bomba peristáltica
Configuração da tocha	-----	Axial
Altura de observação	-----	15 mm
Injetor	-----	Alumina, 1,2 mm de diâmetro interno
Fluxo de gás auxiliar	1,20 L min ⁻¹	1,20 L min ⁻¹
Fluxo de gás de plasma	16,00 L min ⁻¹	16,00 L min ⁻¹
Fluxo de gás nebulizador	1,1 L min ⁻¹	1,1 L min ⁻¹
Replicatas	3	3
Linhas espectrais (nm)	-----	Fe – 239,562 e Mn – 257,610
Isótopos mensurados	²⁰⁸ Pb, ¹¹² Cd, ⁵⁹ Co, ⁷⁵ As, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁵⁵ Mn	-----
Padrão Interno	Rh, Sc, Ir	-----

3.3 – Datação

Após o testemunho ser fatiado, parte das amostras das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas foram separadas para a datação. As atividades dos radioelementos foram determinadas por espectrometria gama de alta resolução, com o uso de um espectrômetro constituído de um detector de Ge hiperpuro (HPGe) (EG&G ORTEC, modelo GMX25190P).

O modelo experimental usado para a análise nos espectrômetros gama consiste da medição das amostras de sedimento em recipientes de polietileno cilíndricos (área de base de 21,7 cm², altura de 1,1 cm e volume de 23,9 cm³) durante 70.000 s. O método, previamente descrito em Figueira *et al.* (1998), consiste de calibração diária do detector com fontes calibradas de ⁶⁰Co e ¹³⁷Cs, medição da radiação de fundo e análise da eficiência de contagem com a determinação dos radionuclídeos em materiais de referência certificados. O fotopico utilizado foi 46,52 keV para ²¹⁰Pb.

3.4 – Análise Granulométrica

A análise foi realizada com base no método da pipeta. Nesse processo, cerca de 5 g de amostra foram pesados em uma garrafa PET, onde foram adicionados 50 mL de NaOH 0,1 mol/L. A mistura foi colocada em um agitador de Wagner (TE – 160 – 24) da Tecnal por 16 horas. Em seguida, a mistura foi separada por tamisação (peneira de 63 µm) e a areia retida foi transferida para um béquer, previamente pesado, levada para secar na estufa e posteriormente pesada. As frações silte e argila foram separadas por sedimentação com base na lei de Stokes (Moreira 2014). Nesse processo, a mistura foi transferida para uma proveta de 250 mL e o seu volume foi completado com água destilada até a marca. Em seguida, a mistura foi agitada e 25 mL foram pipetados, transferidos para um béquer, previamente pesado, levada para secar na estufa e posteriormente pesada (fração silte). Após 3 horas de repouso, 25 mL foram pipetados, transferidos para um béquer, previamente pesado, levada para secar na estufa e posteriormente pesada (fração argila). Os teores de areia, argila e silte na amostra foram calculados.

3.5 – Teor de Matéria Orgânica

Para determinar o teor de matéria nas amostras de sedimento do testemunho, foram pesados cerca de 1 g de material, previamente seco, em um cadinho de porcelana, colocado na mufla (Fornos Jung Ltda, modelo LF0612) numa temperatura de 550 °C durante 3 h (CARMO; SILVA, 2012). Após retirar o cadinho da mufla, o

mesmo foi colocado em um dessecador para resfriar. Em seguida, o material foi pesado e a porcentagem de matéria orgânica na amostra foi calculada.

3.6 – Análise Mineralógica

Nas frações argila e silte, das amostras dos testemunhos das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas, foi realizada a difração de raio x através do Difratorômetro de raios-X de marca Shimatzu, modelo XRD-6000, e com tubo de raios-X quartzo de anodo de Cu ($K\alpha_1$ 1,5418 Å), 40 Kv e 30 mA. A velocidade de análise foi de 2°/min e o passo de 0,02°.

Os registros foram realizados no intervalo 10° a 70° 2θ e para aquisição de dados foi utilizado o software XRD-6000.

Os difratogramas gerados foram tratados no software origin lab versão 9 e para a identificação de fases minerais foi utilizado o x-Powder.

3.7 – Índices e Parâmetros de Poluição para Avaliação dos Elementos traço

3.7.1 – Fator de Enriquecimento (FE)

A fim de avaliar a contaminação e o impacto antropogênico por elementos traço, foi utilizado o Fator de Enriquecimento (FE), calculado de acordo com a equação (SZEFER et al., 1998):

$$FE = \frac{\left(\frac{M}{X}\right)_{amostra}}{\left(\frac{M}{X}\right)_{referência}}$$

M é o elemento analisado e X é o elemento normalizador.

Neste trabalho, foi utilizado como elemento normalizador o Fe. Em seu trabalho, Salas (2017) afirma que o Fe é amplamente empregado como normalizador para compensar a variabilidade granulométrica e mineralógica das concentrações de elemento nos sedimentos. Para o valor de referência, foi utilizado o resultado da amostra analisada na base do testemunho, seguindo os mesmos procedimentos de

digestão deste trabalho. Os seguintes critérios foram adotados na avaliação dos resultados (SUTHERLAND, 2000; SALAS et al., 2017):

- 2 > FE – poluição mínima;
- 2 < FE < 5 – contaminação moderada;
- 5 < FE < 20 – poluição significativa;
- 20 < FE < 40 – poluição alta;
- 40 < FE – local extremamente poluído.

3.7.2 – Índice do Grau de Poluição (Pollution Load Index) – PLI

Para melhor compreender o comportamento do elemento no testemunho, o grau de poluição no local e estimar o nível de poluição antrópica, foi calculado o PLI, desenvolvido por Tomlinson et al. (1980) através das equações:

$$PLI = \sqrt[n]{FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \times \dots \times FC_n}$$

FC é o fator de concentração para elemento analisado, calculado a partir da equação:

$$FC = \frac{[Elemento]_i}{[Elemento]_{base}}$$

$[Elemento]_i$ – concentração do elemento na fatia i do sedimento ou concentração no sedimento;

$[Elemento]_{base}$ – concentração do elemento na base do sedimento ou background do elemento.

Os seguintes critérios foram adotados na avaliação dos resultados (GOHER et al., 2014; MAJNONI et al., 2015):

- PLI = 0 – região não contaminada;
- 0 < PLI < 1 – região com baixa poluição;
- 1 < PLI – deterioração do local.

3.7.3 – Índice de Risco Ecológico (Ecological Risk Index) – RI

A partir dos dados dos elementos traço, o RI quantifica o potencial risco ecológico dos sedimentos. Esse parâmetro é calculado de acordo com as equações a seguir (HAKANSON, 1980).

$$E_{ri} = T_{ri} \times FC \quad RI = \sum_{i=1}^n E_{ri}$$

FC – Fator de concentração da amostra;

E_{ri} – Monômio do potencial fator de risco para cada elemento;

T_{ri} – Peso tóxico do elemento.

Os seguintes valores de T_{ri} foram adotados: 5 para Cu, Ni e Pb e 10 para As (HAKANSON, 1980).

Para a avaliação dos resultados, foram adotados os seguintes critérios:

$RI < 150$ – sedimento com baixo risco ecológico;

$150 < RI < 300$ – sedimento com risco considerável;

$600 < RI$ – sedimentos com alto risco ecológico.

3.8 – Análise Estatística

A fim de estabelecer uma correlação entre os elementos traço quantificados nas amostras de sedimento do testemunho para cada represa (Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas), foi realizada uma correlação de Spearman com o programa IBM spss, versão 22.

Para analisar a relação entre as três represas em estudo, foi realizada a Análise de Componentes Principais (PCA), pelo programa Minitab, versão 16, e Análise de Cluster, pelo programa Pirouette, versão 4.5, para as amostras de água e sedimento superficial, para as duas campanhas, e para o sedimento do testemunho.

Capítulo 4 – Figuras de Mérito

Para verificar a metodologia utilizada na determinação de elementos traço nas amostras de água e sedimento, foram analisadas as seguintes figuras de mérito: sensibilidade, linearidade, exatidão, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

4.1 – Água

4.1.1 – Análise do Padrão Interno

Os interferentes em uma determinada amostra podem causar erros na leitura do analito. Para corrigir essas leituras, a fim de garantir dados confiáveis, foram realizados alguns testes com os padrões internos Rh, Sc e Ir na concentração de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o ICP-MS, e Y e Sc na concentração de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, para o ICP OES. Observando os resultados é possível concluir, que a correção com a utilização de padrão interno é necessária apenas para o Cu, por ICP-MS, com o uso de Ir.

4.1.2 – Sensibilidade e Linearidade

A sensibilidade e a linearidade são parâmetros determinados simultaneamente. A sensibilidade demonstra a variação da resposta em função da concentração do analito de estudo e a linearidade leva em consideração o potencial de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito nas amostras, em uma dada faixa de concentração (INMETRO, 2016).

Logo, a sensibilidade do método foi obtida a partir da inclinação da curva de regressão linear (a) e a linearidade a partir do coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 5). Com o intuito de assegurar uma maior precisão do método, foram considerados os valores de RSD (desvio padrão relativo) baseado nos dados da Associação Oficial de Química Analítica (AOAC) para garantir a repetibilidade (AOAC, 2012).

Tabela 5 – Equação da reta de regressão e coeficiente de determinação obtidos para as amostras de água.

Analitos	Equação da reta	Coeficiente de determinação (R²)
*Fe	$y = 242516x + 56,608$	0,9999
⁵⁵ Mn	$y = 110123x - 5680$	0,9992
⁶³ Cu	$y = 0,112x + 0,0683$	0,9989
¹¹² Cd	$y = 12298x + 14,786$	0,9999
⁶⁰ Ni	$y = 18117x - 401,22$	0,9999
²⁰⁸ Pb	$y = 71635x - 827,56$	0,9997
⁷⁵ As	$y = 8104,6x - 113,97$	0,9999
⁵⁹ Co	$y = 92806x - 1427,9$	0,9999

*Determinado por ICP OES.

Pela Tabela 5 é possível observar que os valores do coeficiente de determinação estão bem próximos de 1, assegurando boa linearidade para o método.

4.1.3 – Exatidão

A exatidão do método é definida como sendo a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. Na avaliação da exatidão de um determinado método, os processos utilizados são: o uso de material de referência certificado, a participação em comparações interlaboratoriais e a realização de testes de recuperação (INMETRO, 2016).

Na avaliação da exatidão do método, para as amostras de água, foram realizados testes de recuperação, pela adição de uma solução padrão, dos analitos de estudo, de concentração conhecida (1,5 e 3,0 mg L⁻¹; 1,0 e 5,0 µg L⁻¹) na amostra de água, conforme a Tabela 6, a seguir.

Tabela 6 – Valores de recuperação obtidos para os elementos, analisados no ICP OES e ICP-MS, em dois níveis de concentração, para as amostras de água.

Concentração		Recuperação (%)							
		*Fe	⁵⁵ Mn	⁶³ Cu	¹¹² Cd	⁶⁰ Ni	²⁰⁸ Pb	⁷⁵ As	⁵⁹ Co
ICP OES	1,5 mg L ⁻¹	113,8	---	---	---	---	---	---	---
	3,0 mg L ⁻¹	101,5	---	---	---	---	---	---	---
ICP-MS	1,0 µg L ⁻¹	---	87,1	85,8	99,9	97,9	97,7	98,7	100,3
	5,0 µg L ⁻¹	---	93,5	101,7	100,8	110,2	96,4	110,3	98,9

*Determinado por ICP OES.

Os valores de recuperação indicam que o método de análise utilizado foi adequado para a matriz em estudo.

3.1.4 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O LD é utilizado para saber qual o menor valor de concentração que o analito pode ser detectado pelo método. Já o LQ, é a menor concentração que um analito pode ser determinado com um nível aceitável de exatidão e precisão (INMETRO, 2016).

Neste trabalho, os valores de LD e LQ foram calculados a partir de 15 leituras do branco de preparo, submetido ao mesmo método de preparo da amostra. Para o cálculo desses limites, foram utilizadas as definições propostas pela IUPAC (LD = 3s/m e LQ = 10s/m, onde s é o desvio padrão estimado das leituras do branco de preparo e m é a inclinação da curva analítica), conforme a Tabela 7, a seguir.

Tabela 7 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), em $\mu\text{g L}^{-1}$ para a metodologia de determinação de elementos traço em amostras de água por ICP-MS.

Analito	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
*Fe	0,001	0,004
⁵⁵ Mn	0,000001	0,000003
⁶³ Cu	0,00006	0,000002
¹¹² Cd	0,000002	0,000007
⁶⁰ Ni	0,000001	0,000004
²⁰⁸ Pb	0,000002	0,000005
⁷⁵ As	0,000002	0,000008
⁵⁹ Co	0,000002	0,000006

*Determinado por ICP OES.

Por meio das figuras de mérito, é possível concluir, que a metodologia utilizada para a análise de água é confiável na determinação de elementos traço.

4.2 – Sedimento

4.2.1 – Análise do Padrão Interno

Para corrigir as interferências, foram realizados alguns testes com os padrões internos Rh, Sc e Ir na concentração de $5 \mu\text{g L}^{-1}$. A adição dos elementos em estudo foi realizada nas concentrações 5 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ onde verificou-se bons resultados de recuperação para o Pb, Ni e Co com a utilização do Ir, melhores valores para Cd e As com o uso de Rh como padrão interno e para Cu bons resultados foram observados sem a utilização de padrão interno.

Para Fe e Mn, no ICP OES, foram testados como padrão interno Y e Sc na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. A adição dos elementos em estudo nas concentrações de 1,5 e $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ geraram bons resultados de recuperação sem a utilização de padrão interno para Fe e melhores resultados de recuperação para Mn pela utilização de Y como padrão interno.

4.2.2 – Sensibilidade e Linearidade

O estudo de linearidade foi feito a partir do coeficiente de determinação (R^2) e a sensibilidade do método a partir da inclinação da curva de regressão linear (a), conforme a Tabela 8, a seguir. Para assegurar uma maior precisão do método, foram considerados os valores de RSD (desvio padrão relativo) baseado nos dados da Associação Oficial de Química Analítica (AOAC) para garantir a repetibilidade. Além disso, as amostras foram analisadas em triplicata.

Tabela 8 – Equação da reta de regressão linear e coeficiente de determinação obtidos para as amostras de sedimento.

Analitos	Equação da reta	Coeficiente de determinação (R^2)
*Fe	$y = 276902x + 4768,9$	0,9999
*Mn	$y = 2E+06x + 39783$	0,9997
^{63}Cu	$y = 57611x + 16912$	0,9998
^{112}Cd	$y = 0,0418x - 0,0007$	0,9997
^{60}Ni	$y = 0,1241x - 0,0246$	0,9998
^{208}Pb	$y = 0,1836x - 0,0029$	0,9999
^{75}As	$y = 0,1772x + 0,0387$	0,9996
^{59}Co	$y = 0,3501x - 0,0055$	0,9997

*Determinado por ICP OES.

4.2.3 – Exatidão

Na avaliação da exatidão do método, o procedimento analítico foi aplicado ao material de referência certificado, CRM 8704, Buffalo River Sediment (sedimento de rio). Os resultados obtidos experimentalmente são comparados com os valores certificados, na Tabela 9, a seguir.

Tabela 9 – Comparação entre os valores de concentração do material de referência certificado (CRM 8704, Buffalo River Sediment) e o calculado experimentalmente (mg kg⁻¹).

Analito	Valor Certificado (mg kg⁻¹)	Valor Calculado (mg kg⁻¹)	Porcentagem de Extração
*Fe	39700 ± 1000	31868 ± 1602	80,3%
*Mn	544 ± 21	486 ± 21	89,3%
Cd	2,94 ± 0,29	2,81 ± 0,01	95,6%
Ni	42,9 ± 3,7	38,7 ± 0,3	90,2%
Pb	150 ± 17	137 ± 2	91,3%
**As	17	14,3 ± 0,8	84,1%
Co	13,6 ± 0,4	11,5 ± 1,4	84,6%

*Determinado por ICP OES. **Valor informativo.

Os resultados da Tabela 9, mostram a eficácia da metodologia de digestão para o material de referência certificado (CRM 8704). O resultado para o elemento Cu não se encontra na tabela, uma vez que CRM utilizado não possui esse valor certificado.

A exatidão do método também foi avaliada por estudos de recuperação por meio da adição de uma solução padrão dos analitos de estudo, na amostra de sedimento, em dois níveis de concentração, para cada técnica utilizada (2,5 e 5,0 µg L⁻¹ – ICP-MS e 1,5 e 3,0 mg L⁻¹ – ICP OES), conforme a Tabela 10, a seguir.

Tabela 10 – Valores de recuperação obtidos para os elementos em dois níveis de concentração, para as amostras de sedimento de rio.

Concentração		Recuperação (%)							
		*Fe	*Mn	⁶³ Cu	¹¹² Cd	⁶⁰ Ni	²⁰⁸ Pb	⁷⁵ As	⁵⁹ Co
ICP OES	1,5 mg L ⁻¹	75,2	91,0	---	---	---	---	---	---
	3,0 mg L ⁻¹	87,3	102,8	---	---	---	---	---	---
ICP-MS	2,5 µg L ⁻¹	---	---	83,1	90,5	104,3	86,4	92,0	104,0
	5,0 µg L ⁻¹	---	---	84,0	86,0	100,7	104,0	84,8	101,5

*Determinado por ICP OES.

Pelo estudo de recuperação (Tabela 10) é possível notar bons resultados levando a conclusão de que o método utilizado foi eficaz para a matriz utilizada.

4.2.4 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os valores de LD e LQ foram calculados a partir de 15 leituras do branco de preparo, submetido ao mesmo método de preparo da amostra. Para o cálculo desses limites, foram utilizadas as definições propostas pela IUPAC ($LD = 3s/m$ e $LQ = 10s/m$, onde s é o desvio padrão estimado das leituras do branco de preparo e m é a inclinação da curva analítica), conforme a Tabela 11, a seguir.

Tabela 11 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), em $\mu\text{g L}^{-1}$ e $\mu\text{g g}^{-1}$ para a metodologia de determinação de elementos traço em amostras de sedimento por ICP-MS.

Analito	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g g}^{-1}$)
*Fe	0,0108	0,0015	0,0360	0,0050
*Mn	0,0012	0,0002	0,0040	0,0006
⁶³ Cu	0,0141	0,0020	0,0469	0,0066
¹¹² Cd	0,0021	0,0003	0,0069	0,0010
⁶⁰ Ni	0,0143	0,0020	0,0475	0,0067
²⁰⁸ Pb	0,0146	0,0020	0,0485	0,0068
⁷⁵ As	0,0166	0,0023	0,0555	0,0078
⁵⁹ Co	0,0042	0,0006	0,0139	0,0020

*Determinado por ICP OES.

Através dos resultados gerados pela análise das figuras de mérito, é possível concluir, que a metodologia utilizada para a análise de sedimento é confiável na determinação de elementos traço.

Após a verificação do método de análise para as matrizes, água e sedimento, foram realizadas as quantificações de elementos traço nas amostras do rio Santa Maria da Vitória e nas represas: Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas pertencentes à Bacia Hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória.

Capítulo 5 – Distribuição de Elementos Traço no Sistema Fluvial: Rio Santa Maria da Vitória

5.1 – Introdução

O rio Santa Maria da Vitória é utilizado no abastecimento urbano de parte dos municípios da Grande Vitória e na geração de energia. Além disso, o rio também é utilizado para irrigação, lazer e pesca. Nos últimos anos, este ambiente vem sofrendo impactos de origem antrópica que resultam no atual estado de degradação. Tais impactos referem-se ao lançamento de efluentes domésticos sem tratamento, de resíduos orgânicos provenientes de avicultura e suinocultura, além de resíduos de indústrias e despejo de lixo (MARTINS, 2006).

Em 2011, a Fundação SOS Mata Atlântica avaliou 43 rios brasileiros, dentre eles o rio Santa Maria da Vitória, classificado pelo projeto como ruim, junto com outros 25% dos rios analisados (GAZETA, 2017). Essa baixa qualidade, leva a utilização de grandes quantidades de produtos químicos no tratamento dessa água para que a mesma possa ser utilizada para consumo.

Além dos problemas com esgoto sanitário, o rio Santa Maria ainda enfrenta o desmatamento, assoreamento, queimadas, erosão, agrotóxicos, concentração populacional em suas margens e a concentração de pequenas indústrias situadas ao longo do seu curso, o que contribui de forma significativa na qualidade na água.

Sendo grande os problemas enfrentados pelo rio Santa Maria da Vitória (Figura 24), torna-se necessário a investigação sobre a situação do rio a nível de elementos traço.



Figura 24 – Córrego São Luiz pertencente ao rio Santa Maria da Vitória – Município de Santa Maria de Jetibá.

5.2 – Resultados e Discussão

Para as amostras de água do rio, alguns parâmetros físico-químicos foram avaliados, nas mesmas estações de coleta de água e sedimento, como: turbidez, condutividade, sólido total dissolvido, oxigênio dissolvido e pH, para as campanhas de março (Tabela 12) e novembro (Tabela 13) de 2016.

Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos da água do rio Santa Maria da Vitória na primeira campanha (março/2016).

Estações	Temperatura (°C)	Turbidez (UNT)	Condutividade (µs/cm)	*STD (mg/L)	**OD (mg/L)	pH
RSM1	16,3	5,10	58	38	8,55	5,90
CSL	16,2	20,6	226	147	3,09	6,11
RSM2	19,0	2,11	76	50	8,95	5,40
RSM3	20,4	3,80	73	48	8,59	4,98
RSM4	19,4	8,62	69	45	6,33	5,77
CONAMA 357/2005	----	100	100	500	5	6 a 9

*STD – Sólido total dissolvido. **OD – Oxigênio dissolvido

Tabela 13 – Parâmetros físico-químicos da água do rio Santa Maria da Vitória na segunda campanha (novembro/2016).

Estações	Temperatura (°C)	Turbidez (UNT)	Condutividade (µs/cm)	*STD (mg/L)	**OD (mg/L)	pH
RSM1	19,21	32,5	86	56	11,14	5,99
CSL	21,25	29,4	186	121	7,04	5,98
RSM2	20,14	10,4	76	49	11,18	6,09
RSM3	20,39	23,7	60	39	12,63	5,89
RSM4	20,74	17,9	70	46	8,78	5,55
CONAMA 357/2005	----	100	100	500	5	6 a 9

*STD – Sólido total dissolvido. **OD – Oxigênio dissolvido

A partir dos parâmetros das Tabelas 12 e 13, foram plotados os gráficos da Figura 25, a seguir, levando em consideração as cinco estações de coleta e os parâmetros medidos (temperatura, turbidez, condutividade, sólido total dissolvido, oxigênio dissolvido e pH).

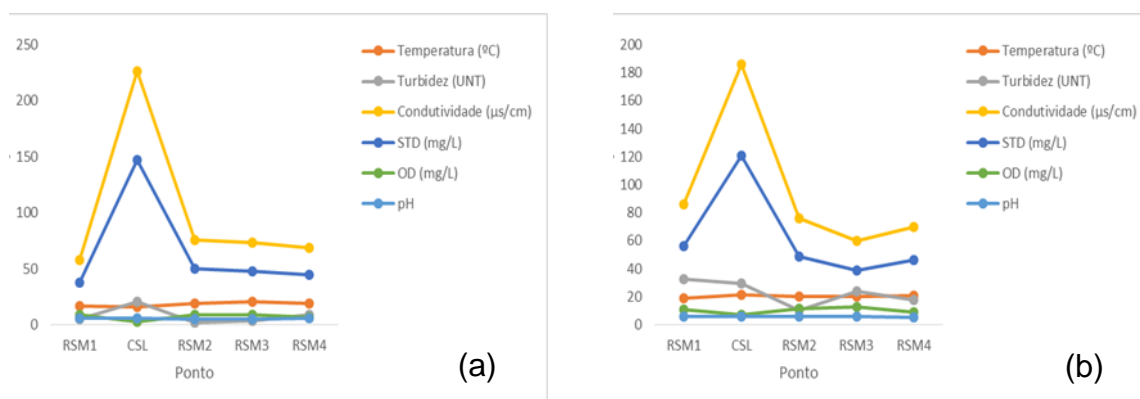


Figura 25 – Parâmetros físico-químicos para as amostras de água coletadas em duas campanhas, março (a) e novembro (b) de 2016, no rio Santa Maria da Vitória.

A química das águas superficiais em córregos, rios, nascentes e lagos é influenciada pelo tipo de solo e rocha no qual a água flui e dos parâmetros físico-químicos. Os principais parâmetros físico-químicos que influenciam a composição da água são: temperatura e pH, que indicam a maior ou menor disponibilidade dos íons

(BRADL, 2005; OLIVEIRA, 2007). O pH básico favorece as formas particuladas e coloidais dos elementos traço e a decantação para o sedimento, onde podem ficar retidos e pouco biodisponíveis. Já em meio ácido à neutro, predominam as formas iônicas do elemento, na fase dissolvida.

A fim de comparar os valores determinados nas duas campanhas, foi utilizada a resolução do CONAMA 357/2005 para água classe 2, destinadas: a) ao abastecimento doméstico após tratamento convencional; b) à proteção das comunidades aquáticas; c) à recreação de contato primário (natação, esqui-aquático e mergulho); d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas; e) à criação natural e/ou intensiva (agricultura) de espécies destinadas à alimentação humana (CONAMA, 2005).

Os valores de pH das Tabelas 8 e 9 indicam meio levemente ácido para todas as estações das duas campanhas. Nesse aspecto, pode-se destacar, para a primeira campanha, as estações RSM2 e RSM3 que estão abaixo do CONAMA 357/2005 e as estações RSM1 e RSM4 que apresentam valores um pouco abaixo da resolução. Já na segunda campanha, as estações RSM3 e RSM4 encontram-se um pouco abaixo do estabelecido pela legislação.

A condutividade é um parâmetro capaz de expressar a capacidade da água de conduzir corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna da água, ou seja, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Esse fato explica os gráficos da Figura 21, onde observa-se que a condutividade é diretamente proporcional ao teor de sólidos dissolvidos. Nesse sentido, a estação CSL (Córrego São Luiz) apresenta altos valores de condutividade frente aos demais pontos e encontra-se acima do valor estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005.

Por meio das tabelas e gráficos é importante ressaltar também, para as duas campanhas, altos valores de turbidez, condutividade, sólido total dissolvido e baixa concentração de oxigênio dissolvido na estação CSL (Córrego São Luiz). Isso pode ser atribuído ao fato de que neste local é grande o aporte de esgoto recebido pelo córrego.

Para o rio Santa Maria da Vitória, foram quantificados os elementos traço nas amostras de água e sedimento superficial.

5.2.1 – Determinação dos analitos nas amostras de água

Após as amostras de água serem filtradas e acidificadas, as mesmas foram analisadas por ICP OES para Fe e por ICP-MS para As, Pb, Cd, Cu, Ni, Co e Mn. Os dados calculados encontram-se nas Tabelas 14 e 15, a seguir.

Tabela 14 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água do rio Santa Maria da Vitória coletadas na primeira campanha (março/2016).

Amostras	Analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	*Fe	Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
RSM1	277 ± 1	$0,208 \pm 0,002$	$1,84 \pm 0,01$	$< 0,000002$	$0,286 \pm 0,009$	$0,113 \pm 0,004$	$0,0655 \pm 0,0001$	$0,0569 \pm 0,0029$
CSL	2866 ± 46	$0,476 \pm 0,004$	$3,40 \pm 0,03$	$0,00591 \pm 0,00001$	$0,446 \pm 0,014$	$0,368 \pm 0,003$	$0,248 \pm 0,0020$	$0,393 \pm 0,002$
RSM2	159 ± 1	$0,209 \pm 0,003$	$2,68 \pm 0,02$	$0,00258 \pm 0,00001$	$0,276 \pm 0,009$	$0,112 \pm 0,001$	$0,104 \pm 0,001$	$0,0469 \pm 0,0008$
RSM3	209 ± 2	$0,258 \pm 0,003$	$1,10 \pm 0,01$	$< 0,000002$	$0,209 \pm 0,007$	$0,100 \pm 0,001$	$0,102 \pm 0,001$	$0,0477 \pm 0,0009$
RSM4	317 ± 4	$0,285 \pm 0,002$	$2,09 \pm 0,01$	$0,00388 \pm 0,00001$	$0,283 \pm 0,007$	$0,195 \pm 0,001$	$0,0991 \pm 0,0003$	$0,0721 \pm 0,0015$
Faixa	159–2866	0,208 – 0,476	1,10 – 3,40	$<0,000002 - 0,00591$	0,209 – 0,446	0,100 – 0,368	0,0655 – 0,248	0,0469 – 0,3931
CONAMA 357/2005	300	100	9,00	1,00	25,0	10,0	0,14	50,0

* Determinado por ICP OES.

Tabela 15 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água do rio Santa Maria da Vitória coletadas na segunda campanha (novembro/2016).

Amostras	Analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	*Fe	Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
RSM1	565 \pm 2	6,19 \pm 0,06	1,76 \pm 0,04	0,00284 \pm 0,00001	0,389 \pm 0,002	0,225 \pm 0,002	0,172 \pm 0,001	0,0896 \pm 0,0003
CSL	1010 \pm 4	1379 \pm 29	3,80 \pm 0,14	0,00840 \pm 0,00001	0,691 \pm 0,003	0,267 \pm 0,003	0,267 \pm 0,001	0,382 \pm 0,007
RSM2	543 \pm 4	516 \pm 9	2,29 \pm 0,12	0,00255 \pm 0,00001	0,295 \pm 0,001	0,125 \pm 0,001	0,123 \pm 0,001	0,0756 \pm 0,0006
RSM3	456 \pm 1	10,4 \pm 0,1	2,84 \pm 0,12	0,00345 \pm 0,00001	0,502 \pm 0,002	0,273 \pm 0,002	0,112 \pm 0,001	0,0929 \pm 0,0003
RSM4	614 \pm 1	692 \pm 4	2,97 \pm 0,14	0,0103 \pm 0,0001	0,701 \pm 0,004	0,334 \pm 0,003	0,153 \pm 0,001	0,295 \pm 0,005
Faixa	456–1010	6,19 – 1379	1,76 – 3,80	0,00255 – 0,0103	0,295 – 0,701	0,125 – 0,334	0,112 – 0,267	0,0756 – 0,382
CONAMA 357/2005	300	100	9,00	1,00	25,0	10,0	0,14	50,0

*Determinado por ICP OES.

Por meio da concentração dos analitos de estudo (Tabela 14 e 15), foi possível gerar os gráficos das Figura 26 e 27, a seguir, que mostram onde a concentração dos analitos de estudo encontra-se em maiores valores para as campanhas de março e novembro.

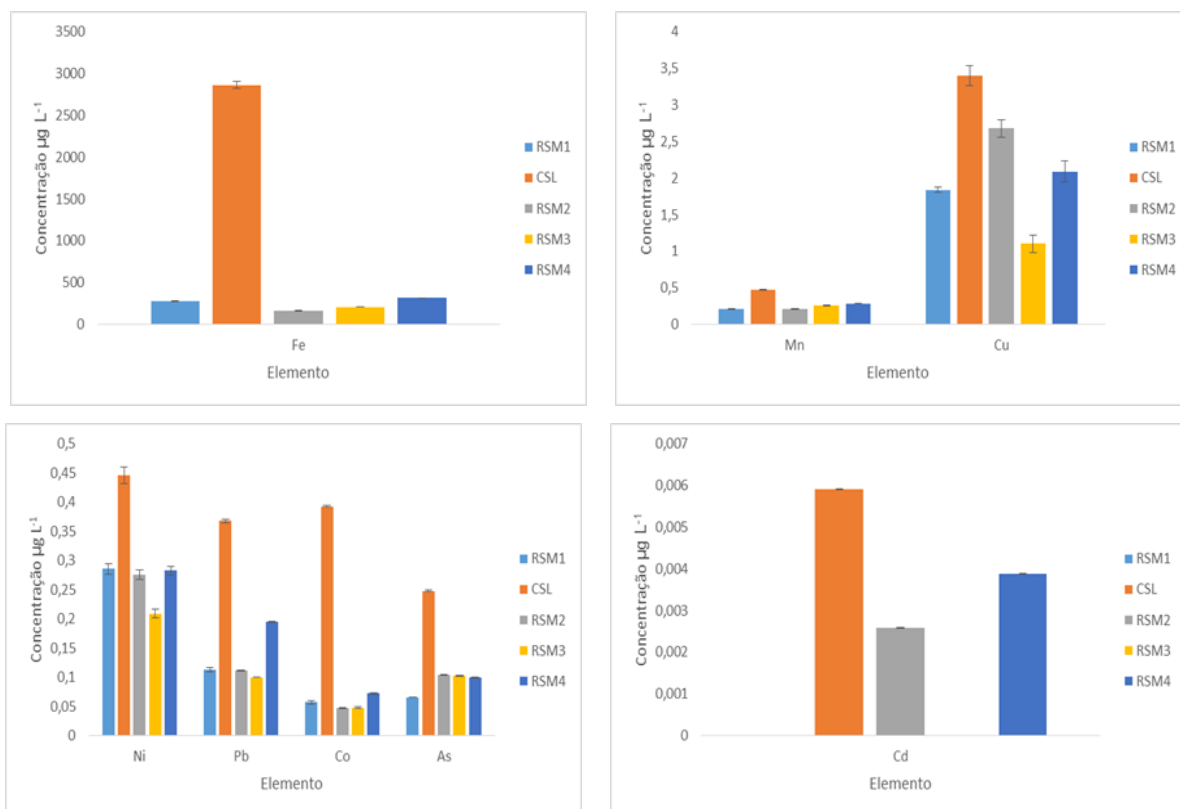


Figura 26 – Distribuição dos elementos traço ao longo das estações de coleta no rio Santa Maria da Vitória, na primeira campanha (março/2016).

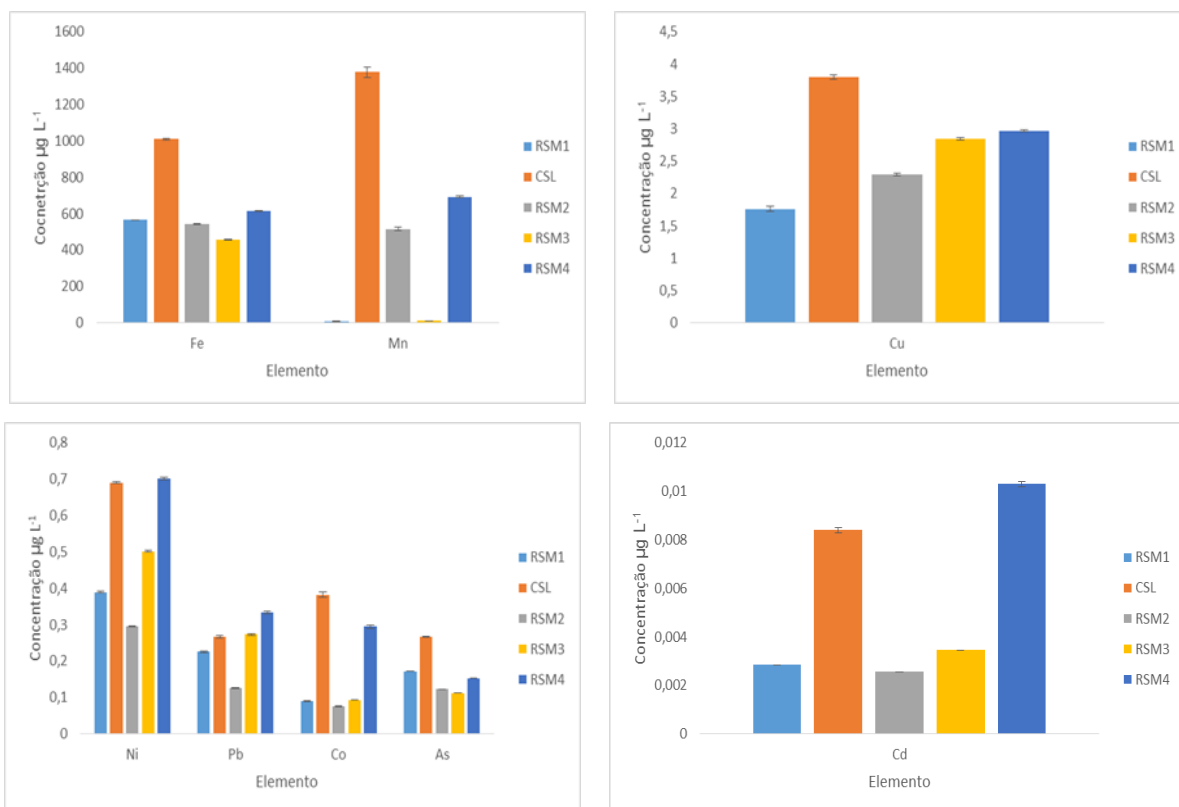


Figura 27 – Distribuição dos elementos traço ao longo das estações de coleta no rio Santa Maria da Vitória, na segunda campanha (novembro/2016).

As Tabelas 14 e 15 mostram que as concentrações dos elementos traço foram mais elevadas na campanha de novembro frente a campanha de março. Isso pode ser explicado pelo grande período de seca que antecedeu a segunda coleta, ou seja, ocorreu uma concentração desses elementos traço.

Através das Figuras 26 e 27, nota-se maiores concentrações, nas duas campanhas, para todos os elementos, na estação CSL (Córrego São Luiz). Isso pode ser atribuído ao fato de que neste lugar é grande o aporte de esgoto recebido, indicando influência antrópica. Estudo feito por Taís e colaboradores (2015) apontam que altas concentrações de esgoto estão diretamente relacionadas a altas concentrações de elementos traço (PEREIRA et al., 2015). Os valores de elementos traço para esta estação estão em consonância com os parâmetros físico-químicos das Tabelas 14 e 15, onde destaca-se a alta condutividade representando uma medida indireta da concentração de poluentes.

Como as amostras de água foram filtradas em papel de filtro qualitativo faixa preta, os elementos traço quantificados nessas amostras foram chamados de pseudodissolvido (ou seja, um falso dissolvido) e comparados com a CONAMA 357/2005 para elementos dissolvidos, uma vez que o procedimento realizado para as amostras de água deste trabalho, encontra-se mais próximo do procedimento necessário para caracterizar uma amostra como elementos dissolvidos.

De acordo com a resolução CONAMA 357/2005 os valores de Fe, para a primeira campanha, estão acima dos estabelecidos nos pontos RSM4 e CSL, estando, neste último, quase dez vezes superior ao estabelecido pela resolução. Além disso, a concentração de As está acima do permitido no ponto CSL.

Na segunda campanha os valores de Fe estão acima do estabelecido pela resolução em todos os pontos do rio Santa Maria, as concentrações para Mn encontram-se acima do permitido nos pontos CSL, RSM2 e RSM4 e as concentrações de As estão acima da resolução nos pontos RSM1, CSL e RSM4. Isso pode estar associado ao baixo índice pluviométrico que antecedeu a coleta da segunda campanha (novembro).

Além da estação CSL, é importante ressaltar, pelas Tabelas 14 e 15, a estação RSMV 4 que apresenta, de forma geral, para as duas campanhas, altos valores de elementos traço. Isso pode ser atribuído a contribuição dos rios tributários e ao fato de que próximo a essa estação passa uma linha de ferro por onde são transportados minério de ferro. Esse alto teor de Fe também pode ser atribuído a formação de algum aglomerado que não foi retido no papel de filtro devido a sua porosidade.

Segundo os estudos de Yamagata (2017) a exposição de animais a altas doses de Mn pode levar a depressão e perdas de mobilidade motora (YAMAGATA et al., 2017).

Os trabalhos de Abbas e Vahid (2017) mostram o comportamento das células expostas ao As determinando o nível de toxicidade provocada, uma vez que ele é carcinogênico e desregula o sistema imunológico (BAHARI; SALMANI, 2017).

5.2.2 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento superficial

Após a digestão das amostras, as mesmas foram diluídas e analisadas por ICP-MS para As, Pb, Cd, Cu, Ni e Co e por ICP OES para Fe e Mn. Os dados calculados, para as campanhas de março e novembro, estão nas Tabelas 16 e 17, a seguir.

Tabela 16 – Concentração dos elementos (mg kg^{-1}) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento do rio Santa Maria da Vitória coletadas na primeira campanha (março/2016).

Amostras	Analitos (mg kg^{-1})							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
RSM1	49022 \pm 1535	108 \pm 3	9,59 \pm 0,10	<0,0021	13,2 \pm 0,5	15,2 \pm 0,3	1,92 \pm 0,09	13,2 \pm 0,5
CSL	39437 \pm 957	112 \pm 5	16,2 \pm 0,2	0,224 \pm 0,093	7,10 \pm 0,37	13,1 \pm 0,5	2,31 \pm 0,06	7,10 \pm 0,37
RSM2	82174 \pm 79	6139 \pm 87	17,6 \pm 0,4	0,0305 \pm 0,0040	18,5 \pm 0,4	19,6 \pm 0,4	2,48 \pm 0,06	18,5 \pm 0,4
RSM3	51430 \pm 785	459 \pm 9	18,9 \pm 0,1	0,796 \pm 0,016	19,6 \pm 0,9	27,8 \pm 0,1	2,16 \pm 0,13	19,6 \pm 0,9
RSM4	54689 \pm 654	236 \pm 5	14,5 \pm 0,2	<0,0021	24,8 \pm 0,5	24,8 \pm 0,4	1,71 \pm 0,05	24,8 \pm 0,5
Faixa	39437 – 54689	108 – 6139	9,59 – 18,9	<0,0021 – 0,796	7,10 – 24,8	13,1 – 27,8	1,71 – 2,48	7,10 – 24,8
TEL	-----	-----	35,7	0,6	18	35	5,9	-----
PEL	-----	-----	197	3,5	34,9	91,3	17	-----

*Determinado por ICP OES.

Tabela 17 – Concentração dos elementos (mg kg⁻¹) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento do rio Santa Maria da Vitória coletadas na segunda campanha (novembro/2016).

Amostras	Analitos (mg kg ⁻¹)							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
RSM1	47116 ± 700	313 ± 3	25,8 ± 0,4	0,145 ± 0,005	7,80 ± 0,25	13,8 ± 0,5	2,32 ± 0,09	5,30 ± 0,31
CSL	44691 ± 225	235 ± 1	42,6 ± 0,2	0,628 ± 0,012	5,80 ± 0,01	13,9 ± 0,9	3,50 ± 0,23	3,21 ± 0,18
RSM2	55472 ± 735	2251 ± 29	19,0 ± 0,9	0,0630 ± 0,0020	11,0 ± 0,3	15,4 ± 0,2	2,10 ± 0,02	8,69 ± 0,11
RSM3	50662 ± 663	548 ± 14	33,9 ± 0,1	0,692 ± 0,017	14,2 ± 0,8	19,0 ± 0,4	2,71 ± 0,03	9,66 ± 0,12
RSM4	49351 ± 287	477 ± 14	25,8 ± 1,0	0,125 ± 0,004	15,2 ± 0,9	18,0 ± 0,6	2,36 ± 0,09	9,88 ± 0,37
Faixa	44691 – 55472	313 – 2251	19,0 – 42,6	0,0630 – 0,692	5,80 – 15,2	13,8 – 19,0	2,10 – 3,50	3,21 – 9,88
TEL	-----	-----	35,7	0,6	18	35	5,9	-----
PEL	-----	-----	197	3,5	34,9	91,3	17	-----

*Determinado por ICP OES.

Os gráficos das Figura 28 e 29, foram originados a partir dos dados das Tabelas 16 e 17, a fim de evidenciar a localização das maiores concentrações de elementos traço.

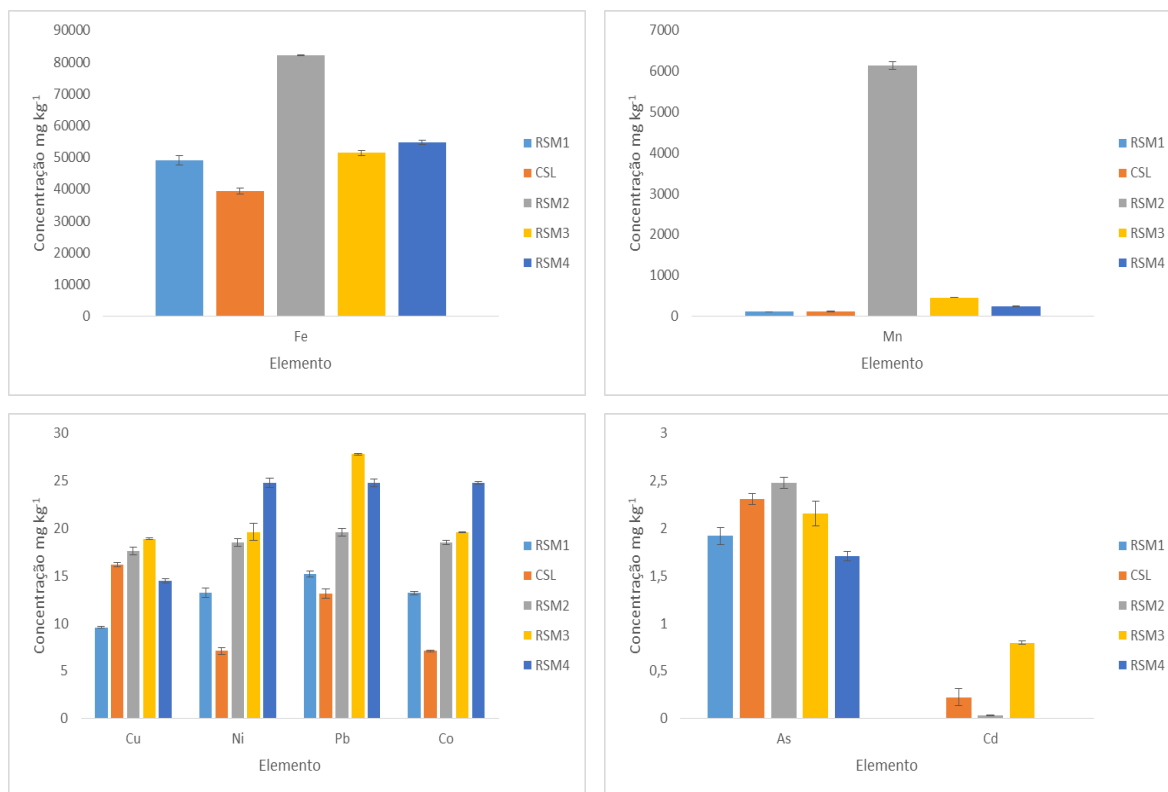


Figura 28 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento do rio Santa Maria da Vitória, primeira campanha (março/2016).

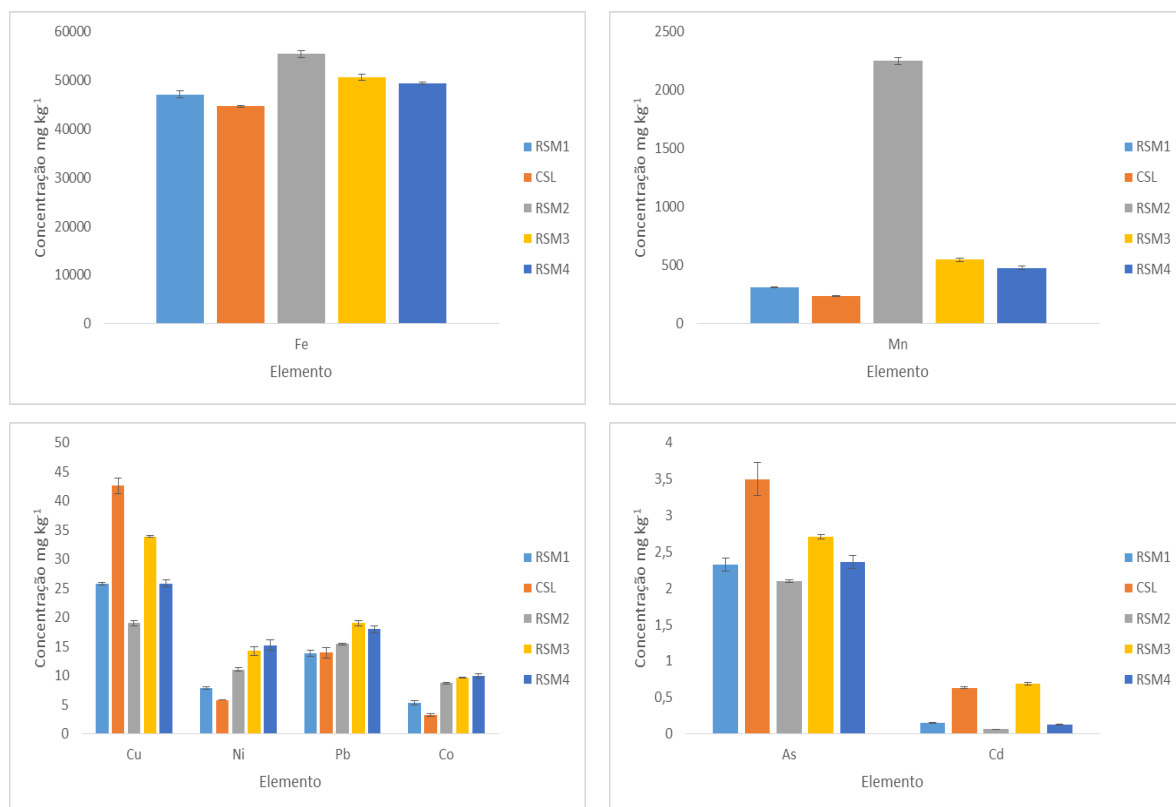


Figura 29 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento do rio Santa Maria da Vitória, segunda campanha (novembro/2016).

As estações do RSMV podem ser classificadas como RSM1 interface entre a zona de produção e zona de transporte, CSL, RSM2 e RSM3 zona de transporte e RSM4 zona de deposição.

Para avaliar a qualidade dos sedimentos, com relação aos contaminantes químicos, foram adotados os valores limites estabelecidos segundo o Conselho Canadense de Ministérios de Meio Ambiente (CCEM, 1999) que preconizam dois níveis de concentração: o mais baixo, denominado TEL (*threshold effect level*) e o mais alto, denominado PEL (*probable effect level*) (Tabela 16 e 17). Estes dois níveis delimitam intervalos de probabilidade de ocorrência de efeitos biológicos adversos. Abaixo do menor nível espera-se que raramente seja observado algum efeito adverso e acima do maior nível espera-se observar algum efeito adverso com maior frequência. Na faixa entre TEL e PEL situam-se os valores onde ocasionalmente esperam-se tais efeitos (CETESB, 2004).

De acordo com os valores das Tabelas 16 e 17 observa-se, para a primeira campanha, que os valores de Cd para o ponto RSM3 e Ni para as estações RSM2, RSM3 e RSM4 estão acima dos valores estabelecidos pelo TEL e abaixo dos valores de PEL. Já na segunda campanha, destaca-se que os valores de Cd para as estações CSL e RSM3 e de Cu para a estação CSL estão acima dos valores de TEL e abaixo dos valores de PEL. Essas concentrações sugerem que o rio Santa Maria da Vitória está sofrendo uma influência antrópica que deve ser monitorada, uma vez que valores acima dos estabelecidos pelo TEL podem indicar efeitos adversos na biota deste local.

O estudo de Fuqua e colaboradores mostra que exposições a Cd podem causar danos ao DNA, como a fragmentação (FUQUA; VULPE; ANDERSON, 2012).

Apesar do maior aporte de esgoto ocorrer na estação CSL, nota-se, pelos gráficos das Figuras 24 e 25, que a deposição de sedimento ocorre em pontos a jusante dele. Na primeira campanha para Fe, Mn e As, a maior deposição ocorre na estação RSM2, localizado a jusante da represa Rio Bonito. Pela localização dessa estação (RSM2) era esperado baixas concentrações para os analitos de estudo, uma vez que a represa atua como filtro, ou seja, no processo de sedimentação boa parte dos elementos traço são retidos. Logo, tal resultado sugere um aporte próximo a essa estação que pode ser proveniente de alguma atividade local e/ou uma contribuição do rio tributário. Para Cu e Pb observa-se uma maior sedimentação na estação RSM3, localizado a jusante da represa Suíça. Isso pode ser atribuído a um aporte proveniente dos rios tributários ao RSMV. Para Ni e Co maiores concentrações são encontradas na estação RSM4, uma vez que esta é uma zona de deposição do rio que recebe contribuições dos rios tributários e está localizada próximo à estrada de ferro onde ocorre o transporte de minério de ferro. Já na segunda campanha maiores concentrações são observadas para Fe e Mn na estação RSM2, para Cu e As na estação CSL, para Co e Ni na estação RSM4 e para Pb na estação RSM3.

5.3 – Conclusão

Para as amostras de água, a estação CSL (Córrego São Luiz) sofre grande influência antrópica devido as altas concentrações dos elementos traço determinados.

Apesar de algumas estações estarem localizadas a jusante das represas Rio Bonito e Suíça, a contribuição das atividades local e os rios tributários refletem em concentrações de elementos traço expressivas.

O rio Santa Maria da Vitória sofre grande influência antrópica pelo lançamento de diferentes rejeitos ao longo do seu curso, devido a diversas atividades desenvolvidas próximas as margens e a contribuição dos rios tributários.

Capítulo 6 – Efeitos de Filtro das Represas na Distribuição de Elementos Traço

6.1 – Represa Rio Bonito

6.1.1 – Introdução

Quando o rio Santa Maria da Vitória entra em seu curso médio, ele é barrado para formar os reservatórios das Usinas Hidrelétricas (UHEs) Rio Bonito e Suíça.

A hidrelétrica de Rio Bonito fica localizada a 60 km de Vitória, no município de Santa Maria de Jetibá, no rio Santa Maria da Vitória. A barragem fica 10 km antes da sede do município. Sua construção foi iniciada em 1952 e inaugurada em 1959. O reservatório é cercado de reservas florestais e de pequenas propriedades produtoras de hortifrutigranjeiros. Foi construído com a finalidade de geração de energia elétrica, bem como controle de cheias ocorridas no rio Santa Maria da Vitória (RUBIM, 2006).

Nos últimos anos, o reservatório de Rio Bonito vem apresentando florações de cianobactérias, relacionado ao elevado aporte de nutrientes. Parte desses nutrientes pode ser de origem antrópica devido à proximidade do município de Santa Maria de Jetibá e do fato de que grande parte do efluente gerado por este, atualmente, está sendo lançado *in natura* diretamente no rio Santa Maria (RUBIM, 2006).

Estudos de Priscilla (2011) indicaram que as cargas de nutrientes que chegam ao reservatório de Rio Bonito são significativamente superiores às máximas que permitiriam a manutenção de condições mesotróficas no corpo d'água (TRINDADE, 2011).

O trabalho de Karina (2006) determinou que a densidade numérica total do fitoplâncton apresentou-se extremamente elevada, semelhante ao encontrado em reservatórios eutrofizados (RUBIM, 2006).

Diante disso, torna-se importante a investigação de elementos traço nessa represa (Figura 30).



Figura 30 – Represa Rio Bonito.

6.1.2 – Resultados e Discussão

Nas estações RB_E1, RB_E2 e RB_E3, da represa de Rio Bonito, onde foram coletadas amostras de água e sedimento superficial, foram analisados alguns parâmetros físico-químicos, para a segunda campanha, de acordo com a Tabela 18.

Tabela 18 – Parâmetros físico-químicos das estações amostrais da represa Rio Bonito na segunda campanha (novembro/2016).

Parâmetros	Estações amostrais			CONAMA 357/2005
	RB_E1	RB_E2	RB_E3	
Profundidade máxima (m)	1,0	11,6	21,6	---
Temperatura (°C)	23,3	23,9	24,4	---
Turbidez (UNT)	117,0	19,2	15,3	100
Condutividade elétrica (µS/cm)	86,0	81,0	80,0	100
pH	7,2	9,3	7,9	6 a 9
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	9,2	9,0	9,0	5
Potencial Redox (mV)	---	210,0	240,0	---
Disco Secchi (m)	---	0,7	1,0	---

Por meio dos dados da Tabela 18, é possível notar que a turbidez, na estação RB_E1, e o pH na estação RB_E2 estão acima do valor estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005. O alto valor de turbidez pode ser atribuído ao aporte recebido do rio Santa Maria da Vitória na estação RB_E1, zona de rio. Todos os demais parâmetros estão dentro dos valores estabelecidos pela legislação.

A partir da medida do disco de Secchi, foi possível calcular a profundidade do ponto compensação (local onde a intensidade da radiação corresponde a 1% da intensidade que atinge a superfície – separação das zonas eufótica e afótica). Para a represa Rio Bonito os valores encontrados para o disco de secchi foram de 0,7 m para a estação RB_E2 e de 1,0 m para a estação RB_E3.

A Figura 31, mostra o comportamento de alguns parâmetros de acordo com a profundidade na estação RB_E3.

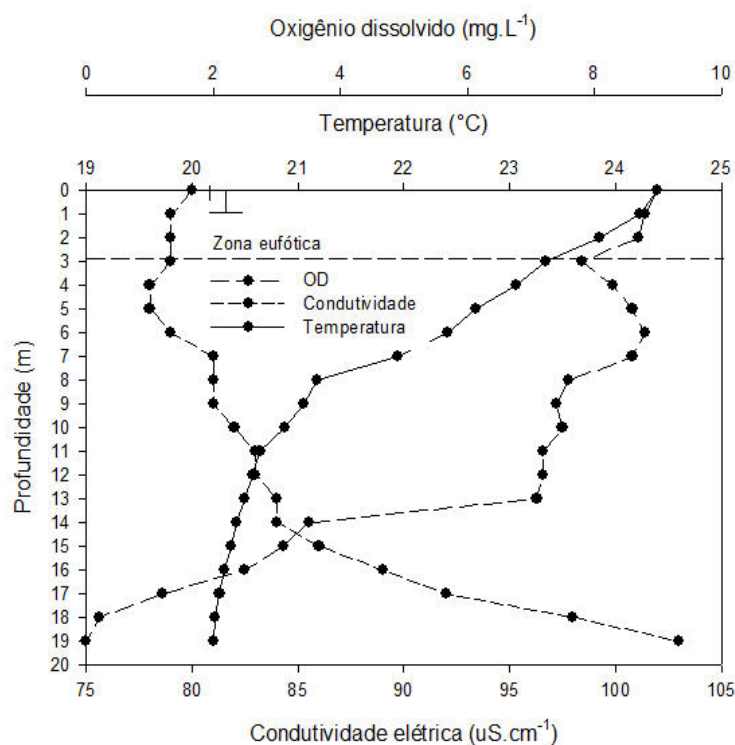


Figura 31 – Distribuição vertical dos valores de temperatura (°C), oxigênio dissolvido (mg L⁻¹) e condutividade elétrica (µS cm⁻¹) na segunda campanha (novembro/2016), na estação RB_E3 da represa Rio Bonito. **(ACHO QUE A LEGENDA DESSE GRÁFICO NÃO FICOU MUITO NÍTIDA)**

Pelo gráfico da Figura 31, para a estação RB_E3, nota-se uma diminuição na temperatura da coluna d'água a medida que a profundidade aumenta, que pode ser atribuída a diminuição da luz solar. É possível observar também uma redução no teor de oxigênio dissolvido com o aumento da profundidade, que pode ser devido ao processo de decomposição de matéria orgânica realizado pelas bactérias, comum na zona afótica. Próximo ao fundo da represa a concentração de oxigênio dissolvida é zero, tornando o fundo anóxico. A redução no teor de oxigênio dissolvido na zona eufótica pode ser influenciada pela fotoxidação da matéria orgânica dissolvida pela ação da luz solar. Com o aumento da profundidade é possível notar também um aumento na condutividade elétrica, provocado pelo aumento na concentração dos íons dissolvidos em maiores profundidades. Essa concentração sofre um aumento devido à redução de oxigênio dissolvido, que favorece a resolubilização do íon do sedimento para a coluna d'água (MORTIMER, 1971). Essa grande estratificação pode ser confirmada pela concentração dos elementos traço versus profundidade, nas Tabelas 19 e 20.

Os elementos traço, na represa Rio Bonito, foram determinados nas amostras de água, superficial e em diferentes profundidades, e sedimentos superficial e do testemunho. As amostras de água e sedimento superficial foram coletadas em três estações correspondentes as zonas de rio (RB_E1), transição (RB_E2) e lacustre (RB_E3) em duas campanhas, março e novembro de 2016 e as amostras de sedimento do testemunho foram coletadas na segunda campanha (novembro/2016). Os resultados da determinação dos elementos traço foram discutidos a seguir.

6.1.2.1 – Determinação dos analitos nas amostras de água

As Tabelas 19 e 20, mostram as concentrações dos analitos em estudo: Fe, Mn, As, Pb, Cd, Cu, Ni e Co, em amostras de água, coletadas em três estações (superfície e em diferentes profundidades), nas campanhas de março e novembro, na represa de Rio Bonito.

Tabela 19 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da Represa de Rio Bonito coletadas na primeira campanha (março/2016).

Amostras	Analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	*Fe	Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
RB_E1 (superfície)	947 \pm 9	0,300 \pm 0,001	1,39 \pm 0,01	0,0158 \pm 0,0001	0,450 \pm 0,003	0,339 \pm 0,007	0,120 \pm 0,001	0,124 \pm 0,001
RB_E2 (superfície)	28 \pm 1	0,163 \pm 0,002	0,279 \pm 0,004	0,00177 \pm 0,00001	0,216 \pm 0,009	0,0504 \pm 0,0011	0,125 \pm 0,001	0,0407 \pm 0,0013
RB_E2 (5,0 m)	39 \pm 1	0,170 \pm 0,001	1,65 \pm 0,01	0,00209 \pm 0,00001	0,222 \pm 0,011	0,0876 \pm 0,0034	0,123 \pm 0,001	0,0425 \pm 0,0004
RB_E2 (20,0 m)	2868 \pm 57	0,242 \pm 0,001	5,36 \pm 0,05	0,00136 \pm 0,00001	0,415 \pm 0,016	0,110 \pm 0,001	0,161 \pm 0,001	0,474 \pm 0,003
RB_E3 (superfície)	27 \pm 1	0,170 \pm 0,002	0,510 \pm 0,01	0,00209 \pm 0,00001	0,222 \pm 0,007	0,0876 \pm 0,0028	0,138 \pm 0,001	0,0425 \pm 0,0016
Faixa	27 – 2868	0,163 – 0,300	0,279 – 5,36	0,00136 – 0,0158	0,216 – 0,450	0,0504 – 0,339	0,120 – 0,161	0,0407 – 0,474
CONAMA 357/2005	300	100	9,00	1,00	25,0	10,0	0,14	50,0

*Determinado por ICP OES. RB – Rio Bonito; E – Estação.

Tabela 20 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da Represa de Rio Bonito coletadas na segunda campanha (novembro/2016).

Amostras	Analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	*Fe	Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
RB_E1 (superfície)	715 \pm 9	11,2 \pm 0,1	2,58 \pm 0,18	0,00397 \pm 0,00001	0,493 \pm 0,004	0,247 \pm 0,001	0,146 \pm 0,001	0,109 \pm 0,001
RB_E2 (superfície)	98 \pm 1	2,27 \pm 0,04	0,665 \pm 0,040	0,00298 \pm 0,00001	0,195 \pm 0,001	0,0142 \pm 0,0001	0,131 \pm 0,001	0,0282 \pm 0,0001
RB_E2 (2,0 m)	102 \pm 1	2,17 \pm 0,03	0,636 \pm 0,014	0,00226 \pm 0,00001	0,0829 \pm 0,0003	0,0133 \pm 0,0002	0,130 \pm 0,001	0,134 \pm 0,001
RB_E2 (9,0 m)	499 \pm 5	2132 \pm 51	0,578 \pm 0,012	0,00298 \pm 0,00001	0,135 \pm 0,001	0,0572 \pm 0,0008	0,135 \pm 0,001	0,175 \pm 0,003
RB_E3 (superfície)	73 \pm 2	2,84 \pm 0,04	0,569 \pm 0,019	< 0,000002	0,0748 \pm 0,0004	0,00525 \pm 0,00002	0,133 \pm 0,001	0,0213 \pm 0,0001
RB_E3 (3,0 m)	89 \pm 1	2,99 \pm 0,04	0,501 \pm 0,014	< 0,000002	0,0800 \pm 0,0001	0,0103 \pm 0,0001	0,129 \pm 0,001	0,0386 \pm 0,0001
RB_E3 (19,0 m)	874 \pm 2	3168 \pm 56	0,636 \pm 0,021	0,00397 \pm 0,00001	< 0,000001	0,0133 \pm 0,0001	0,0906 \pm 0,0002	0,134 \pm 0,001
Faixa	89 – 874	2,17 – 3168	0,501 – 2,58	0,000 – 0,00397	0,0748 – 0,493	0,0103 – 0,247	0,0906 – 0,146	0,0282 – 0,175
CONAMA 357/2005	300	100	9,00	1,00	25,0	10,0	0,14	50,0

* Determinado por ICP OES. RB – Rio Bonito; E – Estação.

Com os resultados das Tabelas 19 e 20 foram plotados os gráficos das Figuras 32 e 33, para a água superficial das estações RB_E1 (zona de rio), RB_E2 (zona de transição) e RB_E3 (zona de lacustre).

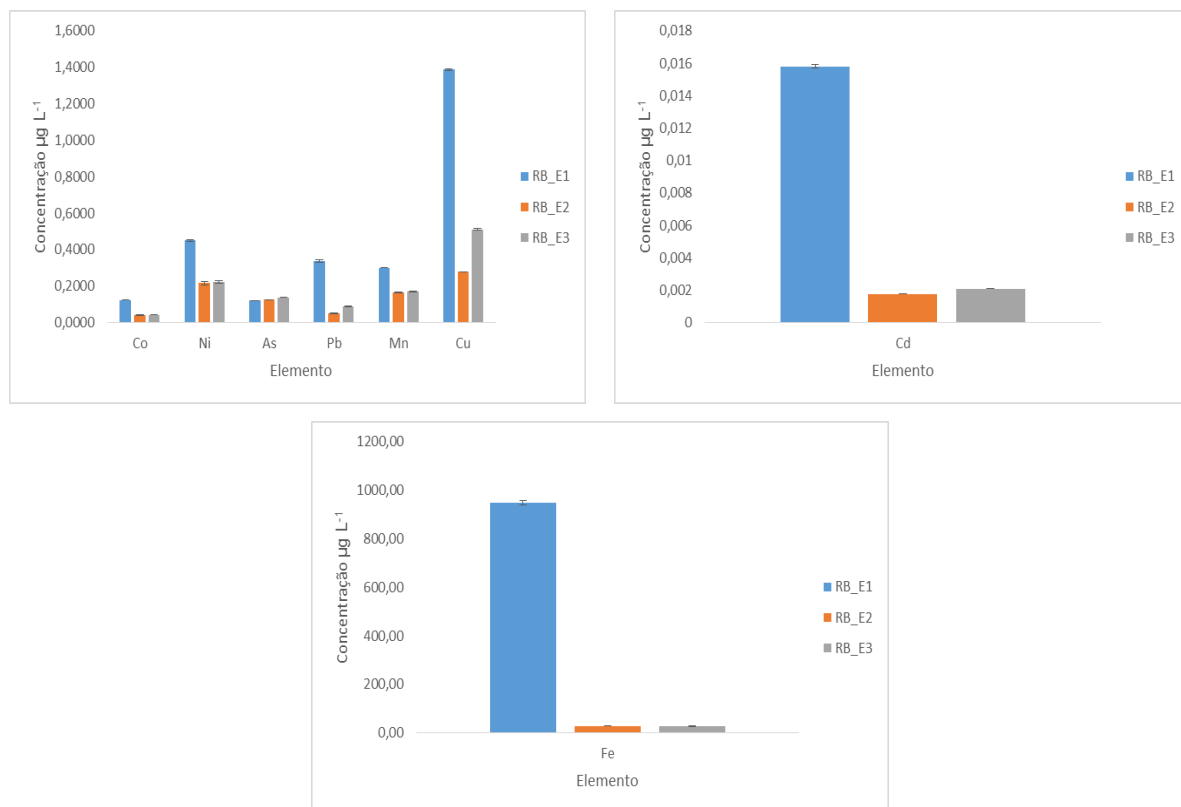


Figura 32 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Rio Bonito, na primeira campanha (março/2016).

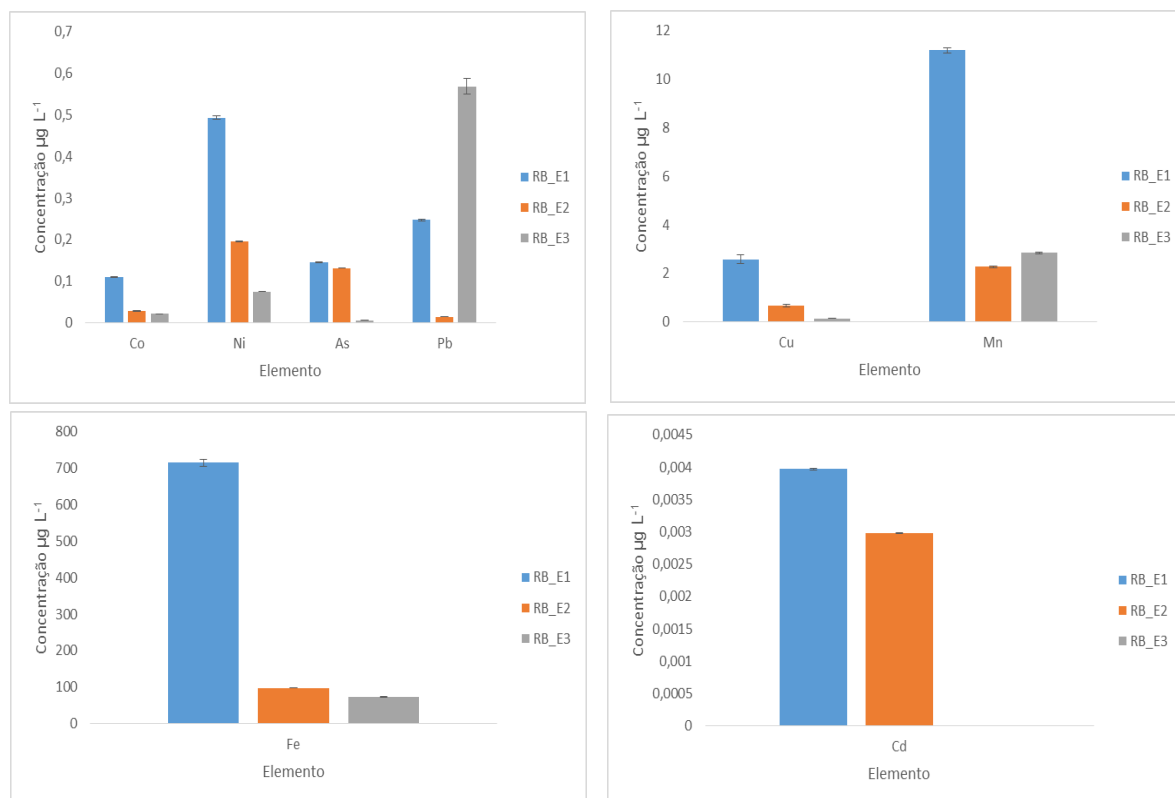


Figura 33 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Rio Bonito, na segunda campanha (novembro/2016).

Por meio dos gráficos das Figuras 32 e 33, é possível observar maiores concentrações para os elementos traço na primeira estação da represa Rio Bonito, nos períodos de março e novembro (1^a e 2^a campanha). Isso pode ser atribuído ao fato de que este é o ponto que recebe todo o aporte proveniente do córrego São Luiz. Além disso, esse ponto ainda não é considerado como pertencente a área represada uma vez que nele um maior fluxo d'água é observado. Após o represamento, ocorre uma redução no fluxo d'água, modificando a distribuição vertical e horizontal de características bióticas e abióticas e aumentando o seu tempo de residência nesse local (TUNDISI, 1999; RUBIM, 2006). O aumento no tempo de residência na represa contribui para o processo de sedimentação o que reduz a concentração dos elementos traço, ou seja, uma diluição na água, nas estações RB_E2 e RB_E3 superficial.

Na Tabela 19, nota-se que a concentração de Fe está acima do valor estabelecido pelo CONAMA 357/2005 nos pontos RB_E1(superfície) e RB_E2(20 m) na primeira campanha. Já na segunda campanha, de acordo com a Tabela 21, o valor

de Fe está acima do permitido nos pontos RB_E1(superfície), RB_E2(2 m), RB_E2(9 m), RB_E3(19 m). O alto valor de Fe no ponto RB_E1(superfície) pode ser atribuído ao fato de que todo o aporte do rio, proveniente do município de Santa Maria de Jetibá é recebido neste ponto. Além disso, esse Fe pode ser proveniente de um processo de intemperismo, provocado pela ação do vento, água, temperatura e etc, ou ainda ser produto de da formação de algum aglomerado que não foi retido no papel de filtro.

Ao comparar as concentrações dos elementos traço nas estações do rio a montante da represa Rio Bonito (RSM1 e CSL) com a primeira estação da represa (RB_E1), nota-se maiores concentrações de elementos traço na estação CSL, devido ao grande aporte de esgoto, discutido no capítulo anterior (Capítulo 4), e maiores concentrações de elementos traço são observadas na estação RB_E1 frente a estação RSM1, o que era esperado, uma vez que todo o aporte do rio é recebido na estação RB_E1 da represa, ou seja, como Santa Maria de Jetibá não possui tratamento de esgoto, todas as atividades antrópicas provenientes do município tem como destino o rio Santa Maria e refletem em concentrações mais pronunciadas na estação RB_E1 frente as outras na represa Rio Bonito.

Com os valores das Tabelas 19 e 20 também foi possível avaliar a concentração dos elementos traço de acordo com a profundidade na estação 2 (RB_E2), para as duas campanhas, por meio dos gráficos das Figuras 34 e 35.

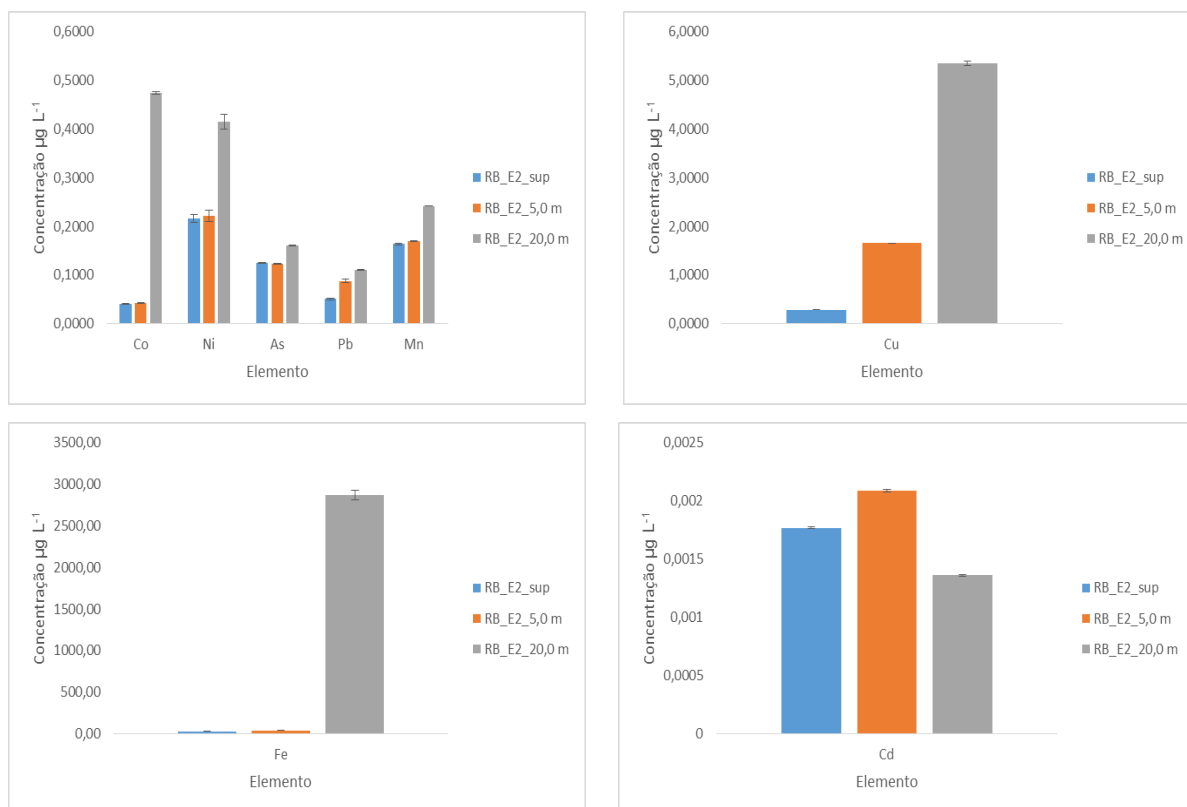


Figura 34 – Distribuição dos elementos traço nas águas de acordo com a profundidade de coleta na estação RB_E2 na represa Rio Bonito, na primeira campanha (março/2016).

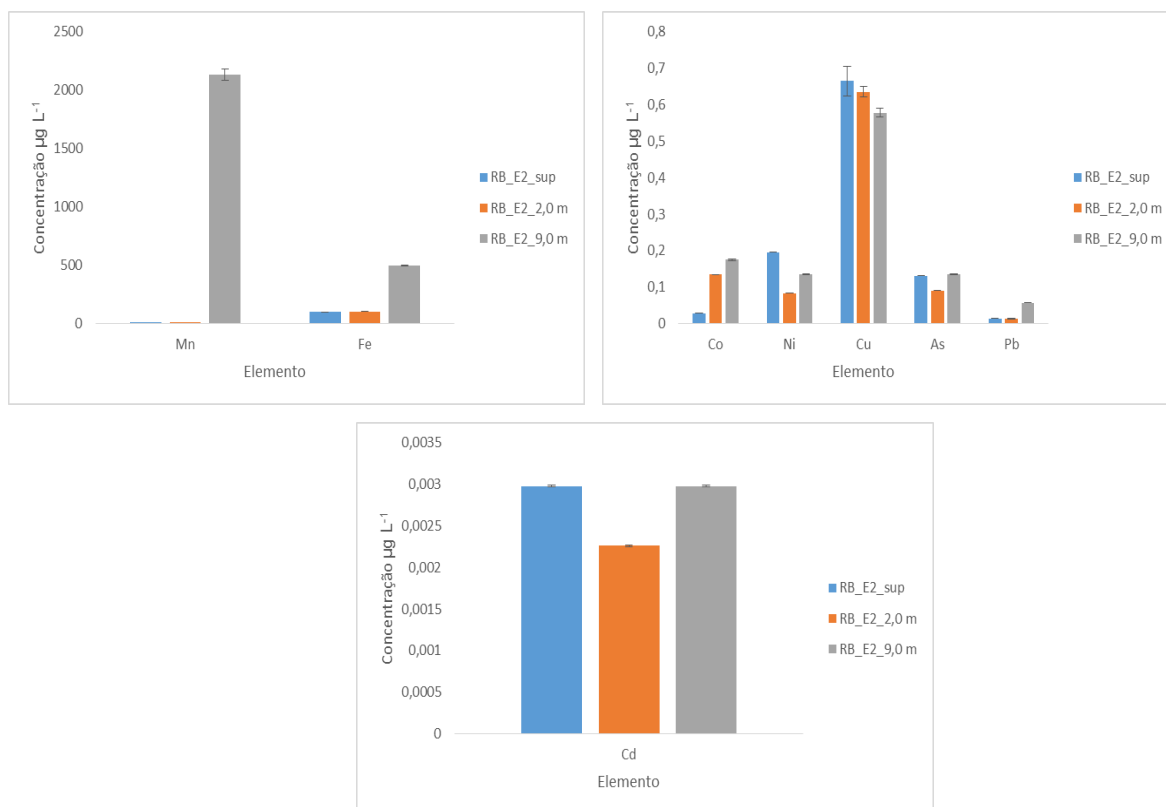


Figura 35 – Distribuição dos elementos traço nas águas de acordo com a profundidade de coleta na estação RB_E2 na represa Rio Bonito, na segunda campanha (novembro/2016).

De maneira geral, nas Figuras 34 e 35 observa-se, para as duas campanhas, que a concentração dos analitos sofre uma variação de acordo com a profundidade de coleta das amostras, ou seja, quanto maior a profundidade maior a concentração do elemento. Segundo Mortimer (1971), a migração dos íons do sedimento para coluna de água depende de alguns fatores, sendo a concentração de oxigênio dissolvido o mais importante deles. A maiores profundidades a concentração de oxigênio dissolvido torna-se menor o que contribui para a migração de elementos traço do sedimento para a coluna de água (MORTIMER, 1971). As exceções mais pronunciadas foram Ni e Cu na segunda campanha (Figura 35), podendo ser atribuído ao baixo índice pluviométrico que antecedeu a segunda coleta, ou seja, o grande período de estiagem pode ter levado a uma concentração dos elementos. A relação entre a profundidade da represa e o teor de oxigênio dissolvido, pode ser observada no gráfico da Figura 31 (pg. 77).

6.1.2.2 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento superficial

As Tabelas 21 e 22, a seguir, apresentam as concentrações dos analitos em estudo: Fe, Mn, As, Pb, Cd, Cu, Ni e Co, em amostras de sedimento superficial, coletadas em três estações, nas campanhas de março e novembro, na represa Rio Bonito.

Tabela 21 – Concentração dos elementos (mg kg⁻¹) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento superficial da Represa de Rio Bonito coletadas na primeira campanha (março/2016) e os valores da legislação de TEL e PEL.

Amostras	Analitos (mg kg ⁻¹)							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
RB_E1	72401 ± 1610	237 ± 6	12,8 ± 0,8	0,0549 ± 0,0068	12,2 ± 0,6	22,9 ± 1,1	2,39 ± 0,19	4,93 ± 0,30
RB_E2	83698 ± 2340	369 ± 9	12,0 ± 0,4	0,00563 ± 0,00089	13,2 ± 0,8	26,4 ± 0,8	2,67 ± 0,09	5,23 ± 0,21
RB_E3	96872 ± 2730	144 ± 3	10,3 ± 0,4	0,00599 ± 0,0011	9,80 ± 0,51	15,1 ± 0,7	3,28 ± 0,14	2,90 ± 0,23
Faixa	72401 – 96872	114 – 369	10,3 – 12,8	0,00563 – 0,0549	9,80 – 13,2	15,1 – 26,4	2,39 – 3,28	2,90 – 5,23
TEL	----	----	35,7	0,60	18,0	35,0	5,90	----
PEL	----	----	197	3,50	34,9	91,3	17,0	----

*Determinado por ICP OES. RB – Rio Bonito; E – Estação.

Tabela 22 – Concentração dos elementos (mg kg⁻¹) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento superficial da Represa de Rio Bonito coletadas na segunda campanha (novembro/2016) e os valores da legislação de TEL e PEL.

Amostras	Analitos (mg kg ⁻¹)							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
RB_E1	54036 ± 291	402 ± 3	16,3 ± 0,5	0,104 ± 0,001	6,13 ± 0,21	14,9 ± 0,2	2,18 ± 0,05	5,51 ± 0,13
RB_E2	63796 ± 1005	252 ± 3	13,7 ± 0,3	0,0734 ± 0,0013	7,00 ± 0,36	16,5 ± 0,4	2,99 ± 0,06	4,79 ± 0,10
RB_E3	63819 ± 6092	283 ± 21	11,6 ± 0,5	0,0457 ± 0,0014	4,95 ± 0,12	16,3 ± 0,4	3,26 ± 0,05	4,13 ± 0,09
Faixa	54036 – 63819	252 – 402	11,6 – 16,3	0,0457 – 0,104	4,95 – 7,00	14,9 – 16,5	2,18 – 3,26	4,13 – 5,51
TEL	----	----	35,7	0,60	18,0	35,0	5,90	----
PEL	----	----	197	3,50	34,9	91,3	17,0	----

*Determinado por ICP OES. RB – Rio Bonito; E – Estação.

Os dados das Tabelas 21 e 22 foram utilizados para gerar os gráficos das Figuras 36 e 37, para sedimento superficial das estações RB_E1 (zona de rio), RB_E2 (zona de transição) e RB_E3 (zona lacustre).

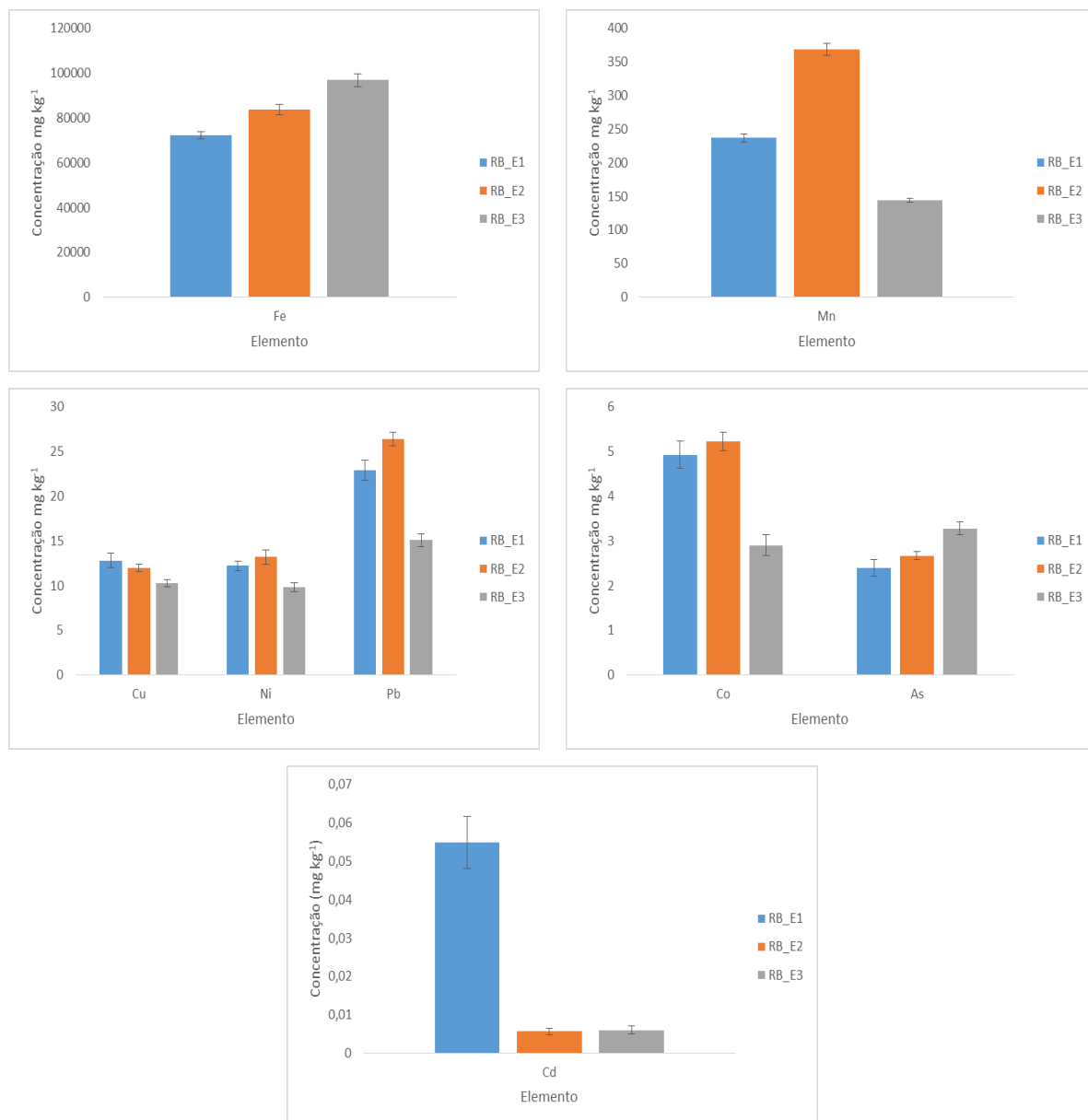


Figura 36 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Rio Bonito, na primeira campanha (março/2016).

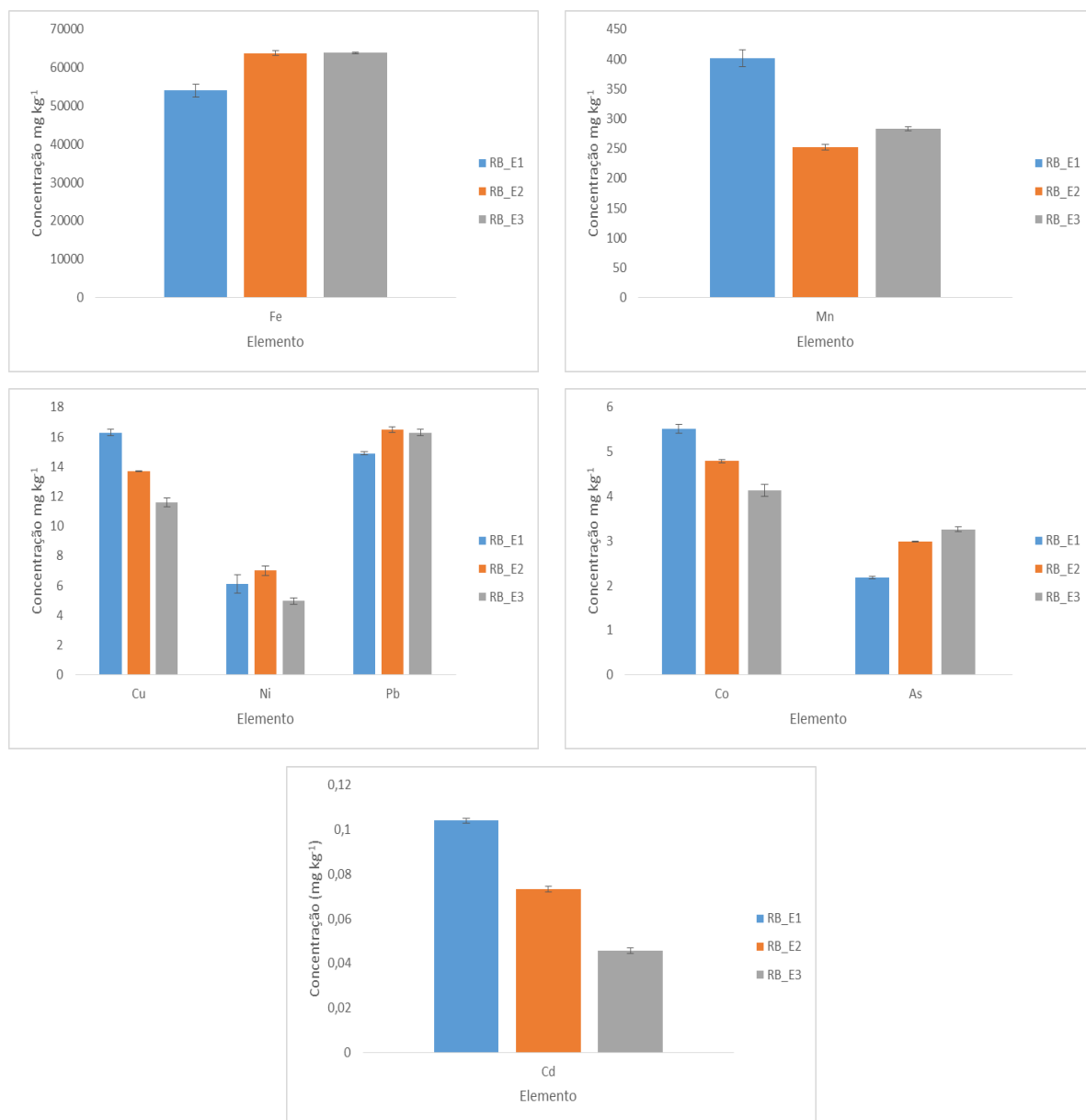


Figura 37 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Rio Bonito, na segunda campanha (novembro/2016).

De acordo com os gráficos da Figura 36, é possível observar, de maneira geral, para a primeira campanha, maiores concentrações para os analitos em estudo nos pontos RB_E2 e RB_E3. Pode-se atribuir ao fato de que a segunda estação é a zona de transição na represa e a terceira estação é a zona lacustre, ou seja, nessas áreas o fluxo d'água é menor o que favorece o processo de sedimentação. Já na segunda campanha (Figura 37) a diferença entre as concentrações nas estações não é tão

pronunciada e para os elementos traço Mn, Co, Cu e Cd maiores valores são observados na primeira estação. Isso pode ser atribuído à ocorrência de algum pulso a jusante, que antecedeu a segunda coleta, por meio da abertura rápida, por exemplo, das comportas da hidrelétrica.

Além disso, as concentrações mais pronunciadas na primeira estação frente as demais pode estar associado a características geológicas do local e aos níveis de impacto antrópico na bacia hidrográfica, uma vez que o esperado seria que todos os elementos traço, nas duas campanhas, apresentassem maiores teores a jusante da represa, ou seja, na estação próxima a barragem (RB_E3 - zona lacustre) (Frascareli *et al.*, 2018).

Ao comparar as concentrações dos sedimentos nas estações a montante da represa Rio Bonito (RSM1 e CSL) observa-se, para alguns elementos, valores mais pronunciados frente aos valores encontrados nas três estações da represa Rio Bonito. Isso pode estar associado ao padrão morfométrico da represa que influencia a dinâmica dos processos na água e no sedimento, levando a um menor tempo de residência de elementos e substâncias neste local. Além disso, tal fato pode estar associado ao baixo nível de oxigênio dissolvido no fundo da represa, o que contribui para a migração do elemento traço do sedimento para a coluna d'água.

Quando se compara a estação a jusante (RSM2) com as estações da represa Rio Bonito, observa-se, de maneira geral, para as duas campanhas, maiores valores na estação RSM2 frente as estações da represa. Isso pode ser atribuído ao padrão morfométrico do local (parágrafo anterior), a estratificação que ocorre na represa, favorecendo a resolubilização dos elementos traço do sedimento para a coluna de água, e aos rios tributários que desaguam próximo à estação RSM2.

6.1.2.3 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento do testemunho

A partir dos dados batimétricos da represa Rio Bonito, foi possível definir o local mais profundo, ou seja, local de maior deposição (zona lacustre), para a coleta do testemunho. Um testemunho de 80 cm de comprimento foi coletado e fatiado em laboratório. De cada fração de sedimento, foram determinados os elementos traço Fe,

Mn, Cu, Cd, Ni, Pb, As, Co (Tabela 23), realizado a datação (Figura 38), determinado o teor de matéria orgânica (Figura 39), a granulometria (Figura 42) e a difração de raio x (Figura 43).

Tabela 23 – Concentração dos elementos (mg kg⁻¹) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento do testemunho da represa Rio Bonito.

Amostras	Analitos (mg kg ⁻¹)							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
RB_1	105412 ± 684	251 ± 4	16,9 ± 0,1	0,0205 ± 0,0013	8,33 ± 0,05	32,0 ± 0,3	4,49 ± 0,03	6,23 ± 0,05
RB_2	91177 ± 1504	154 ± 6	12,4 ± 0,6	0,0109 ± 0,0012	8,11 ± 0,41	34,2 ± 0,3	3,21 ± 0,13	4,58 ± 0,29
RB_3	91375 ± 159	162 ± 15	11,6 ± 1,0	0,0128 ± 0,0005	9,26 ± 0,89	37,5 ± 1,3	2,99 ± 1,20	5,51 ± 0,37
RB_4	78930 ± 460	112 ± 9	11,7 ± 1,2	0,00684 ± 0,00049	7,50 ± 0,19	40,4 ± 1,4	2,66 ± 1,15	3,51 ± 0,21
RB_5	86103 ± 1478	155 ± 3	10,6 ± 0,2	0,00726 ± 0,00054	7,10 ± 0,35	26,2 ± 0,2	2,93 ± 0,04	4,25 ± 0,12
RB_6	91916 ± 3944	148 ± 4	12,8 ± 0,9	0,00589 ± 0,00021	11,8 ± 0,9	37,5 ± 0,3	3,01 ± 0,06	4,51 ± 0,07
RB_7	85853 ± 1877	153 ± 1	12,4 ± 0,1	0,00426 ± 0,00007	12,7 ± 0,3	40,0 ± 0,4	3,35 ± 0,01	4,16 ± 0,01
RB_8	84998 ± 1471	144 ± 3	11,4 ± 0,3	0,00382 ± 0,00049	11,3 ± 0,5	35,5 ± 0,3	2,81 ± 0,07	4,63 ± 0,10
RB_9	81272 ± 2098	180 ± 14	11,3 ± 0,3	0,00222 ± 0,00001	11,4 ± 0,3	39,1 ± 0,3	2,57 ± 0,09	3,02 ± 0,15
RB_10	96247 ± 2185	248 ± 2	12,5 ± 0,5	0,00592 ± 0,00036	11,6 ± 0,1	35,8 ± 0,3	3,06 ± 0,13	4,50 ± 0,11
RB_11	95109 ± 2294	228 ± 2	12,1 ± 0,8	0,00389 ± 0,00035	7,16 ± 0,42	35,5 ± 0,3	3,00 ± 0,25	4,86 ± 0,44
RB_12	90864 ± 1148	149 ± 8	10,4 ± 0,4	0,00521 ± 0,00077	6,76 ± 0,26	32,7 ± 0,3	2,94 ± 0,17	4,84 ± 0,37
RB_13	90180 ± 1322	138 ± 5	12,4 ± 1,4	0,00285 ± 0,00019	5,96 ± 0,78	35,2 ± 1,3	3,00 ± 0,01	4,67 ± 0,02
RB_14	116540 ± 1163	280 ± 6	12,0 ± 0,5	0,00346 ± 0,00046	5,79 ± 0,02	32,5 ± 0,3	2,86 ± 0,01	5,93 ± 0,03
RB_15	92331 ± 2554	166 ± 1	9,58 ± 0,66	0,00294 ± 0,00037	4,28 ± 0,05	32,4 ± 0,3	2,64 ± 0,19	4,53 ± 0,31
RB_16	93658 ± 447	101 ± 3	10,5 ± 0,4	0,00295 ± 0,00031	6,35 ± 0,45	32,8 ± 0,3	2,70 ± 0,07	3,28 ± 0,11
RB_17	89675 ± 395	104 ± 9	11,7 ± 0,1	0,00382 ± 0,00027	8,77 ± 0,40	38,0 ± 0,3	2,84 ± 0,01	3,89 ± 0,07
RB_18	88264 ± 526	78,1 ± 4,6	11,2 ± 0,2	0,00341 ± 0,00037	8,07 ± 0,10	36,8 ± 0,3	2,51 ± 0,01	3,68 ± 0,03
RB_19	92935 ± 618	82,9 ± 5,8	13,0 ± 0,3	0,00323 ± 0,00022	8,16 ± 0,72	37,6 ± 0,3	2,68 ± 0,02	3,98 ± 0,15
RB_20	86900 ± 687	77,8 ± 4,2	10,5 ± 0,3	0,00356 ± 0,00035	7,68 ± 0,74	36,4 ± 0,3	2,65 ± 0,07	3,80 ± 0,14
RB_21	86986 ± 1399	244 ± 2	9,32 ± 0,34	0,00391 ± 0,00035	6,50 ± 0,18	34,7 ± 0,3	2,35 ± 0,10	3,82 ± 0,10
RB_22	93255 ± 1469	157 ± 4	10,4 ± 0,0	0,00247 ± 0,00010	6,76 ± 0,02	35,6 ± 0,3	2,93 ± 0,21	4,71 ± 0,33
RB_23	95809 ± 568	217 ± 4	9,91 ± 0,36	0,00335 ± 0,00011	6,33 ± 0,03	32,6 ± 0,3	2,62 ± 0,10	4,82 ± 0,17
RB_24	107358 ± 3087	460 ± 2	9,63 ± 0,73	0,00165 ± 0,00023	5,98 ± 1,65	34,8 ± 0,3	2,29 ± 0,16	4,03 ± 0,29
RB_25	98872 ± 50	148 ± 1	11,0 ± 0,2	< 0,000002	2,78 ± 0,24	38,2 ± 0,3	2,04 ± 0,01	3,29 ± 0,01
RB_26	89015 ± 340	270 ± 5	8,84 ± 0,08	0,00338 ± 0,00008	6,47 ± 0,53	32,3 ± 0,3	2,25 ± 0,04	4,02 ± 0,04
RB_27	81010 ± 3216	188 ± 1	9,72 ± 0,07	0,00434 ± 0,00008	6,81 ± 0,49	30,1 ± 0,3	2,15 ± 0,03	4,24 ± 0,01
Faixa	78930 – 116540	77,8 – 280	8,84 – 16,9	<0,000002 – 0,0205	2,78 – 12,7	26,2 – 40,4	2,04 – 4,49	3,28 – 6,23

*Determinado por ICP OES. RB – Rio Bonito.

A estimativa da idade média das amostras (datação) da represa Rio Bonito foi calculada a partir do valor da taxa de sedimentação $0,42 \text{ cm ano}^{-1}$ (modelo CIC) que forneceu um valor em anos de 1940 para a profundidade de 80 cm do testemunho. Esse valor indica que o testemunho engloba um período anterior à construção da represa Rio Bonito (1952). Os valores das datas estimadas encontram-se nos gráficos da Figura 38.

A partir dos dados da Tabela 23 foi possível plotar os valores nos gráficos da Figura 38, onde a linha em verde (Represa) representa o ano de inauguração da represa Rio Bonito e a linha em vermelho (TEL) estabelece o valor máximo de TEL pela legislação canadense. O valor de TEL não é estabelecido para Mn e Co. Para Cd o valor máximo é de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$.

Por meio dos gráficos da Figura 38, é possível observar uma homogeneidade nas concentrações de Cu ao longo de todo core, podendo destacar apenas o ponto superficial, na profundidade de 2 cm, com concentração superior aos demais, indicando a ocorrência de uma deposição recente de cobre no local. Ao longo do core, todos os valores encontram-se abaixo da legislação.

Para chumbo, observa-se (Figura 38) concentrações superiores aos valores de TEL da legislação canadense. Nota-se altas concentrações para Pb ao longo de todo testemunho, que podem estar associadas a fontes geogênicas do local. Entretanto, o aumento com o passar dos anos e as recentes concentrações, no comprimento de 6 cm, tem, possivelmente, uma contribuição de origem antrópica. A menor concentração foi observada na profundidade de 10 cm e a maior em 8 cm.

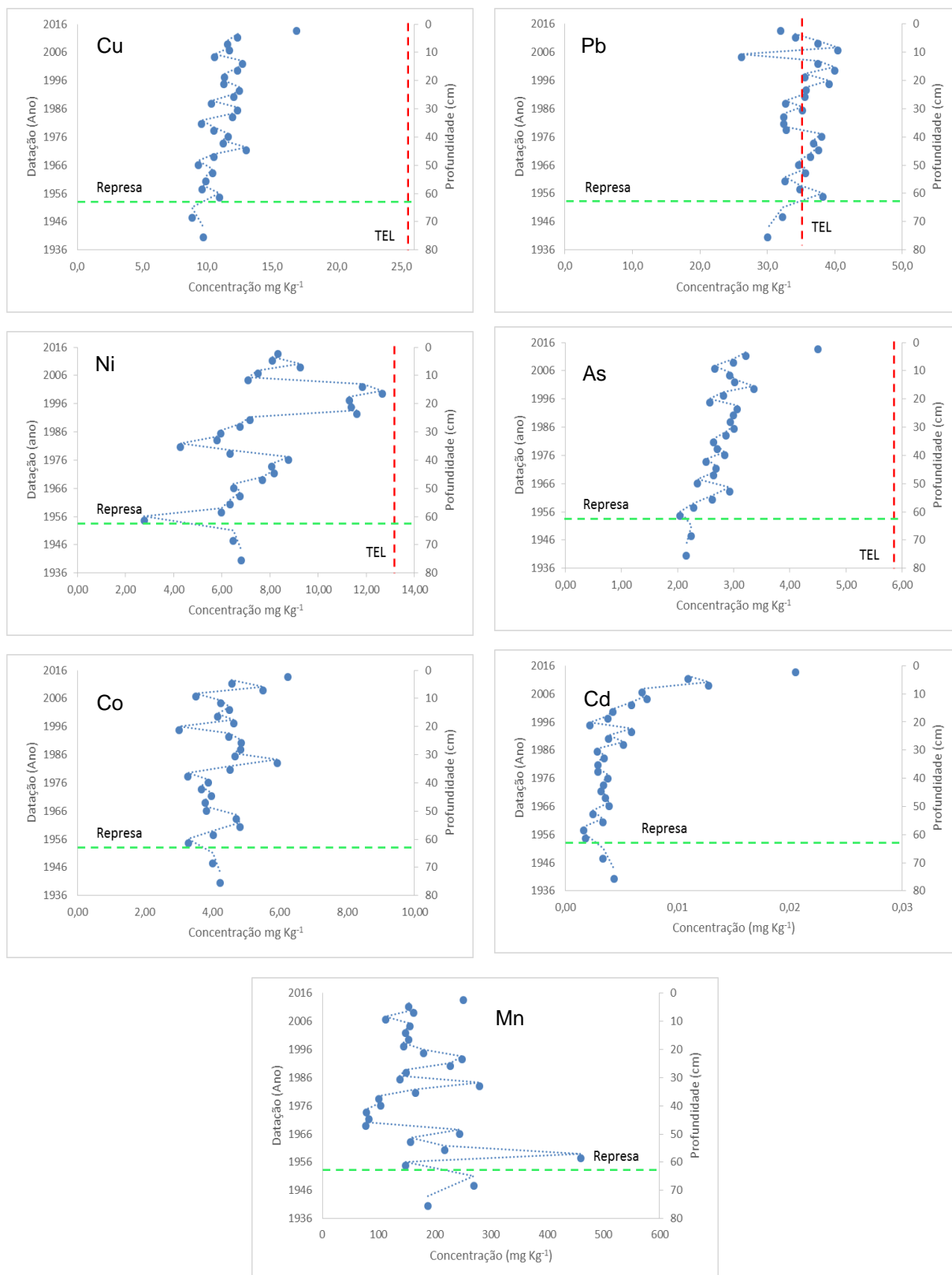
Para níquel, observa-se (Figura 38) um acréscimo na concentração entre 12 e 20 cm do testemunho, indicando uma maior deposição entre o período de 2002 – 1992. A partir da profundidade de 20 cm nota-se um decréscimo na concentração até 30 cm e um segundo decréscimo ocorre entre as profundidades de 38 – 60 cm. A menor concentração é observada na profundidade de 60 cm. As concentrações de Ni encontram-se abaixo da legislação.

Assim como o cobre, é possível destacar para o arsênio (Figura 38) o ponto superficial, na profundidade de 2 cm, com uma concentração superior aos demais pontos, indicando uma recente deposição. Um decréscimo é observado de 20 – 36 cm e de 48 – 80 cm. Todos os valores de As estão abaixo da TEL.

Para o cobalto (Figura 38) o ponto superficial apresenta a maior concentração, o que indica uma recente deposição, e a menor concentração é observada no início da construção da represa, em 1952.

Para cádmio, é possível notar um crescimento entre os anos de 1992 – 2014 indicando uma deposição recente (Figura 38). A maior contribuição ocorre na superfície do testemunho, em 2 cm. As concentrações de Cd encontram-se abaixo da legislação.

No gráfico para o manganês (Figura 38) nota-se uma alta concentração no comprimento de 56 cm (1958), no período de construção da represa (Figura 41). Isso pode estar associado a uma maior carga de Mn recebido na coluna d'água que sofreu um processo de deposição na forma de óxido, sulfeto e/ou outros compostos, durante este período.



*Não existe valor de TEL para Co e Mn. Para Cd o valor de TEL é bem acima do encontrado neste estudo.

Figura 38 – Valores de concentração para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn (mg kg^{-1}) do testemunho da represa Rio Bonito.

As amostras do testemunho foram analisadas para matéria orgânica e o gráfico da Figura 39 foi gerado, onde observa-se uma homogeneidade nesse teor e pode-se destacar os pontos das profundidades de 70 – 80 cm. Esses valores correspondem a uma época anterior a construção da barragem, o que pode indicar que esse teor mais elevado é de origem alóctone, sendo a matéria orgânica dos fragmentos de folhas e galhos de árvore a principal origem.

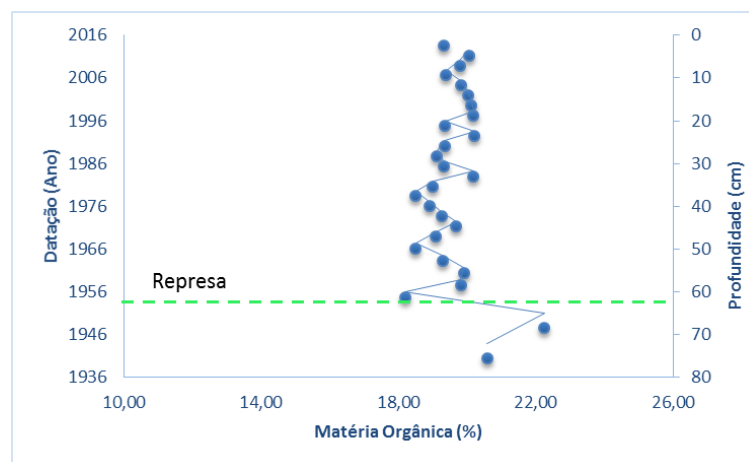


Figura 39 – Teor de matéria orgânica (%) para o testemunho da represa Rio Bonito.

Para avaliar o aumento na acumulação dos elementos nos últimos anos deposicionais, foi realizado o fator de enriquecimento (Figura 40). O FE é uma normalização bastante utilizada com o intuito de analisar a contaminação no sedimento, para cada elemento separadamente, permitindo fazer correções naturais a partir da utilização de um elemento conservativo. Por meio desta ferramenta, é possível traçar tendências geoquímicas em áreas geográficas. A linha vermelha no gráfico indica a classificação de acordo com os critérios adotados. Neste caso, os valores apresentados na Figura 40, indicam ausência de contaminação para quase todos os elementos em estudo, exceto para o Cd que se encontra acima de 2.

Para o cobre, pode-se observar que um maior enriquecimento ocorreu recentemente, o que pode estar relacionado com o aumento de rejeitos da avicultura recebidos pelo rio Santa Maria da Vitória, uma vez que as aves têm sua alimentação enriquecida com Fe, Mn, Zn, Cu e Se a fim de evitar doenças (OYEWUMI; SCHREIBER, 2017). Em 2013, Santa Maria de Jetibá conquistou a marca de segundo

maior produtor de ovos do país (COOPEAVI, 2017). Da base do testemunho até a superfície, nota-se um aumento no enriquecimento para Cu, sendo o menor valor na profundidade de 70 cm, que corresponde ao período anterior à construção da represa.

No gráfico do chumbo (Figura 40) nota-se um decréscimo no enriquecimento de 34 – 56 cm, período que engloba a construção da represa e das estradas e pontes que ligam Santa Leopoldina à Santa Maria de Jetibá. O aumento na movimentação dos veículos automotivos pode ter contribuído para o aumento no fator de enriquecimento do chumbo, uma vez que a gasolina possuía chumbo em sua composição e somente na década de 90 ele começou a ser retirado da composição. É possível observar um maior fator de enriquecimento na profundidade de 8 cm.

A construção das estradas e pontes que ligam Santa Leopoldina a Santa Maria de Jetibá (1954 – 1957) (IBGE, 2013) desencadeou uma movimentação de veículos automotivos, que pode ter contribuído para o aumento do fator de enriquecimento do níquel, entre as profundidades 14 – 32 cm, que corresponde ao período 1978 – 2000. A construção da represa Rio Bonito entre 1952 – 1959 (PMSMJ, 2017) pode ter contribuído para o enriquecimento entre 40 – 60 cm. Observa-se menores enriquecimentos na base do testemunho.

Por meio do gráfico do arsênio (Figura 40), é possível observar um aumento no fator de enriquecimento da base para o topo do testemunho, sendo o menor valor na profundidade de 60 cm, no início da construção das represa e estradas. O maior enriquecimento é observado no topo do testemunho indicando um evento recente, na profundidade de 2 cm. O aumento do enriquecimento para As no testemunho, pode estar associado às obras da construção da barragem, pontes, estradas, aos crescimentos demográfico e das atividades agrícolas de Santa Maria de Jetibá (Figura 41).

Para o cobalto, nota-se um aumento no seu valor de enriquecimento com o início da construção da represa (Figura 40), sendo o maior valor na profundidade de 2 cm indicando uma recente contribuição que pode estar associada as atividades do município de Santa Maria de Jetibá.

Com o início da construção da represa, em 1952, observa-se (Figura 40) um aumento no fator de enriquecimento para o Cd, podendo destacar os últimos 10 anos (2004 – 2014). Pelo gráfico, também é possível notar que as três primeiras amostras

do testemunho, correspondentes ao período de 2009 a 2014, encontram-se acima do valor de referência para o fator de enriquecimento, indicando uma contaminação moderada do local de estudo. Isso pode estar associado ao uso de fertilizantes provenientes de rochas fosfatadas, uma vez que eles são uma importante contribuição para a introdução de Cd no meio ambiente (CAMPOS et al., 2005).

No gráfico para o manganês (Figura 40) um aumento no fator de enriquecimento é observado durante o período de construção da represa (Figura 41).

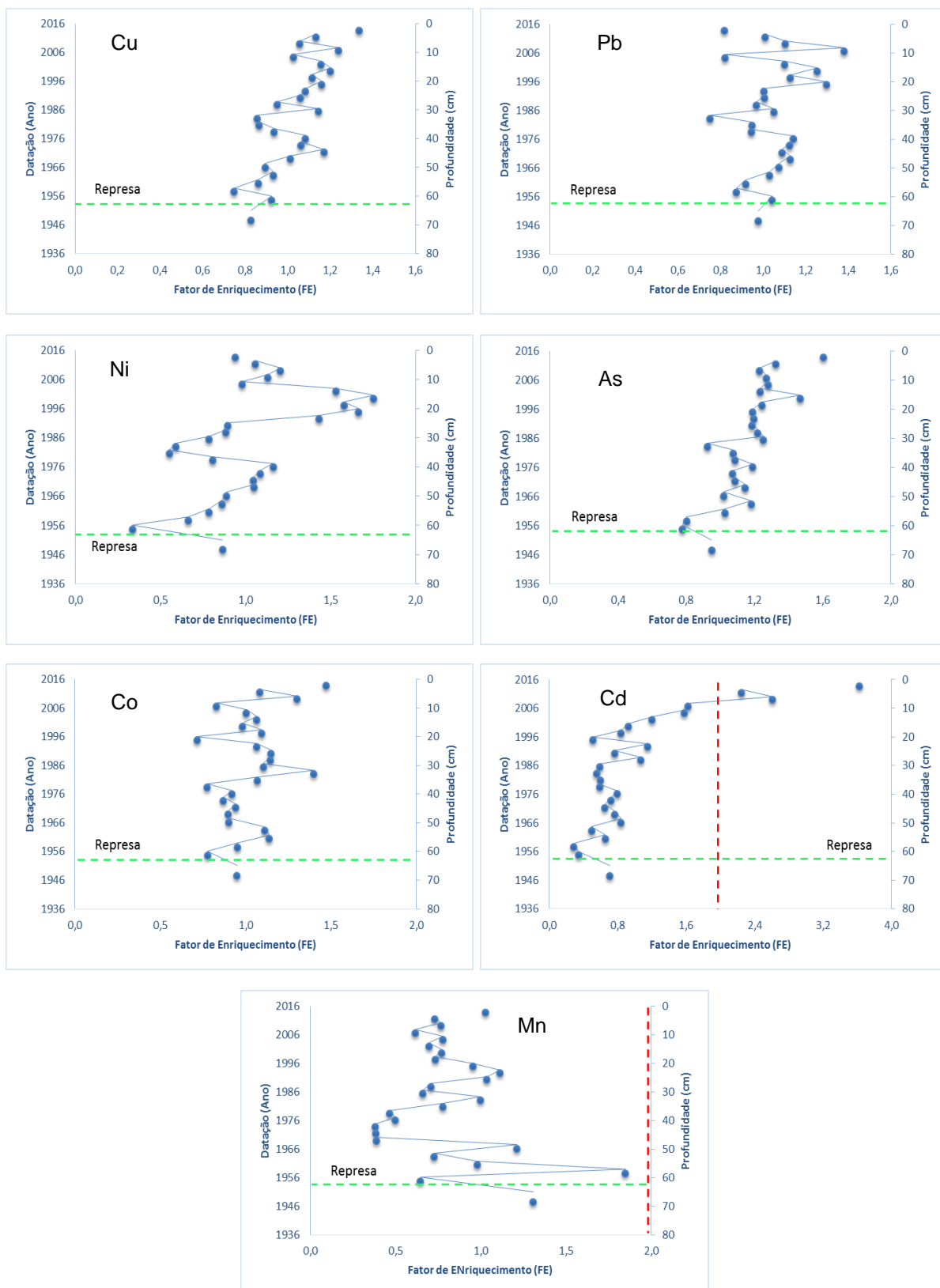


Figura 40 – Fator de Enriquecimento para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn do testemunho da represa Rio Bonito.

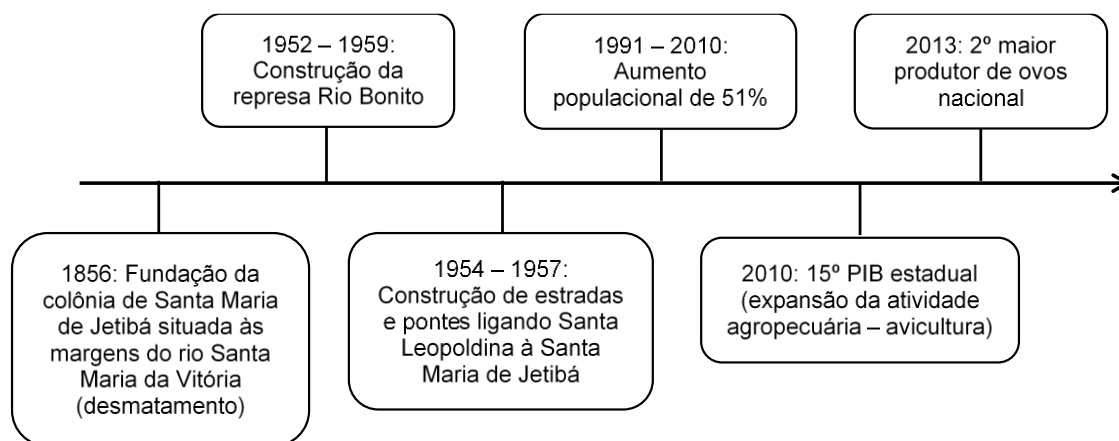


Figura 41 – Linha do tempo de alguns eventos do município de Santa Maria de Jetibá (IBGE, 2011; IBGE, 2013; COOPEAVI, 2017; PMSMJ, 2017).

A granulometria das amostras do testemunho é caracterizada pela predominância de argila, com teores de areia e silte (Figura 42). Os teores de areia sofrem uma variação de 0,0% a 1,0%, os de silte 9,7% a 64% e os de argila 36% a 90%. Essas características sedimentológicas da represa representam o tipo de material transportado em suspensão e a fração do sedimento depositado na estação amostral. Segundo os estudos de Luiz Roberto (2005), o alto teor de argila provoca um aumento na troca iônica levando a uma diminuição na mobilidade dos elementos traço.

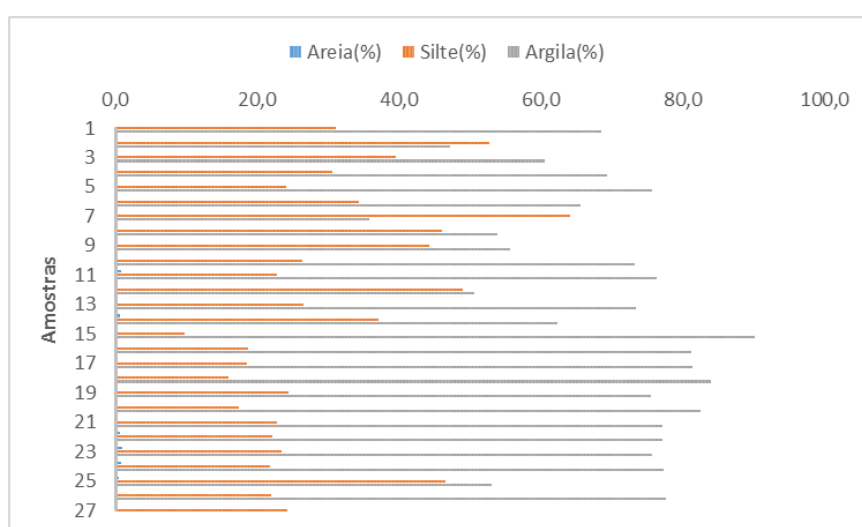


Figura 42 – Granulometria das amostras do testemunho da represa Rio Bonito.

A partir da fração fina, argila e silte, foi realizada a difração de raio x nas amostras do testemunho (Figura 43) da represa Rio Bonito. Por meio desta análise é possível observar o mesmo difratograma para todas as amostras, ou seja, no processo de sedimentação, a contribuição mineral é a mesma ao longo dos anos na represa. Logo, a Figura 43 representa apenas o difratograma para algumas amostras do testemunho. Pelos difratogramas é possível encontrar os minerais: caulinita, goethita, gibbsita e illita/mica.

A caulinita ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$) é um dos minerais mais resistentes encontrados no sedimento, sendo muito comum em regiões tropicais devido a sua estabilidade. Este mineral é responsável pela retenção, baixa mobilidade e biodisponibilidade de elementos traço, sendo o Cu e Pb os principais elementos adsorvidos (SOBRINHO et al., 1998; MONTEIROA; SÁB; NETO, 2017; RATH et al., 2017).

A goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) é o óxido de ferro mais comum e pode estar associado a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Estão relacionados ao fenômeno de estruturação e agregação dos solos, podendo atribuir importantes características como maior permeabilidade à água e maior resistência à erosão. Estão também vinculados a outras propriedades do solo, como a fixação de P e de elementos traço e a cor que pode ser utilizada para diferenciar os solos, sendo vermelho para hematita e amarelo para goethita (BURAK, 2008; CORREA et al., 2008).

A principal forma de ocorrência do alumínio é na forma de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). A gibbsita é um dos minerais mais comuns encontrados nos solos intemperizados. Este mineral é responsável pela retenção de elementos traço nos solos (PEDROTTI et al., 2003; PIRES, 2004).

As illitas ($\text{K}_x\text{Al}_2[\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}](\text{OH})_2$), presentes nesse sedimento, podem ser formadas *in situ*, por meio da transformação de micas presentes nas frações mais grosseiras do solo (MOREIRA, 2014).

A presença de óxidos de Al, Fe ou Mn aumenta a adsorção de elementos traço, diminuindo assim sua mobilidade (ALLOWAY; TREVORS, 2012; GUILHERME et al., 2005). Para os óxidos de Mn e Fe são observadas fortes associações com Co, Ni, As e Pb (ALLOWAY ;TREVORS, 2012).

No caso da bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória, os latossolos e cambissolos constituem o maior agrupamento de solos desse território (JUNIOR,

2016). Esses solos, apresentam em sua constituição minerais como caulinita, gibbsita, goethita, hematita, mica, ilita e óxido de ferro em diferentes proporções, determinados nesse estudo (FERREIRA; FERNANDES; CURI, 1999). Logo, esses minerais são de origem alóctone. Segundo os estudos de Ana Christina (2004), os latossolos apresentam grande capacidade de reter chumbo. Fato este que pode explicar os altos teores de Pb encontrados no testemunho deste estudo.

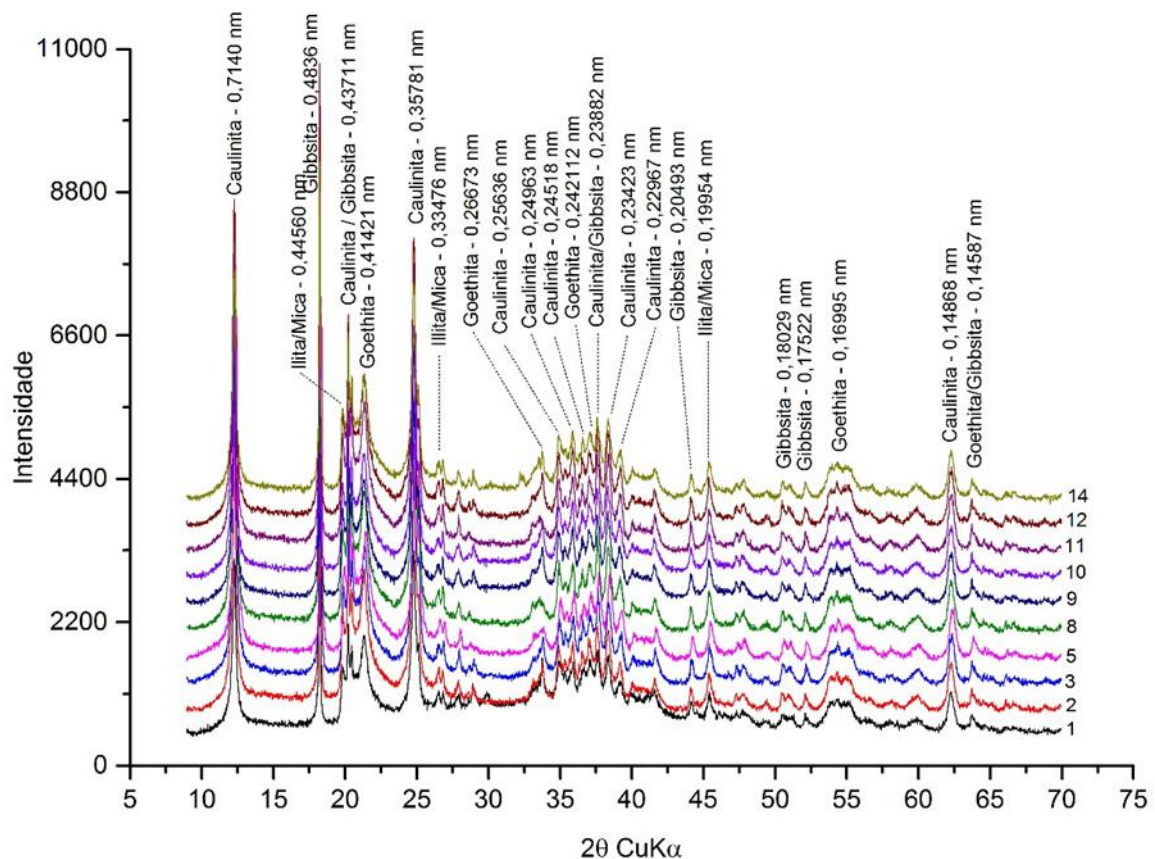


Figura 43 – Difratograma das frações argila e silte das amostras do testemunho da represa Rio Bonito.

Os parâmetros de poluição, Índice do grau de poluição (PLI) e Índice de risco ecológico (RI), permitiram avaliar a qualidade dos sedimentos em relação à contaminação por elementos traço. Assim como o aumento na deposição ao longo dos anos e o reflexo ao meio ambiente. O PLI representa o número de vezes que a concentração do elemento traço no sedimento excede a concentração do background e fornece uma indicação geral do nível de elementos traço em uma amostra

(GONÇALVEZ et al., 2013). Já o RI leva em consideração o risco associado aos elementos traço em entrar e interferir nas cadeias alimentares e ecológicas (HAKANSON, 1980).

Na Figura 44, nota-se que o valor de PLI está um pouco acima de 1, o que indica que o local está sofrendo uma contribuição antrópica, de acordo com os critérios adotados. Além disso, é nítido o aumento nesse índice de poluição ao longo dos anos, destacando-se o período após a construção da represa, das estradas e das pontes que ligam os municípios de Santa Leopoldina à Santa Maria de Jetibá. O crescimento populacional e o desenvolvimento da cidade de Santa Maria de Jetibá foram fatores marcantes para o aumento de rejeitos lançados no rio o que resulta, consequentemente, no aumento do valor de PLI (Figura 44). É importante destacar também o ponto na profundidade de 2 cm com um dos maiores valores de PLI, indicando uma deterioração recente do local que pode ser atribuída a um aumento populacional e um crescimento das atividades hortifrutigranjeiras.

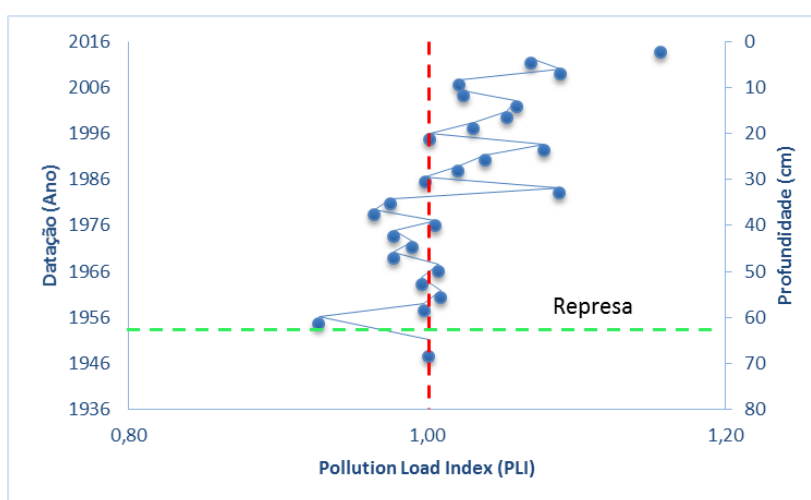


Figura 44 – Pollution Load Index (PLI) para o testemunho da represa Rio Bonito.

Pelo parâmetro de poluição RI é possível notar um aumento ao longo do testemunho (Figura 45), podendo destacar os pontos após a construção da barragem. É importante ressaltar que o ponto com maior valor de RI corresponde a profundidade de 2 cm, ou seja, este local está sofrendo recentes impactos. Apesar do aumento nos valores de RI ao longo dos anos, de forma geral, eles refletem que a região não oferece grande risco ambiental.

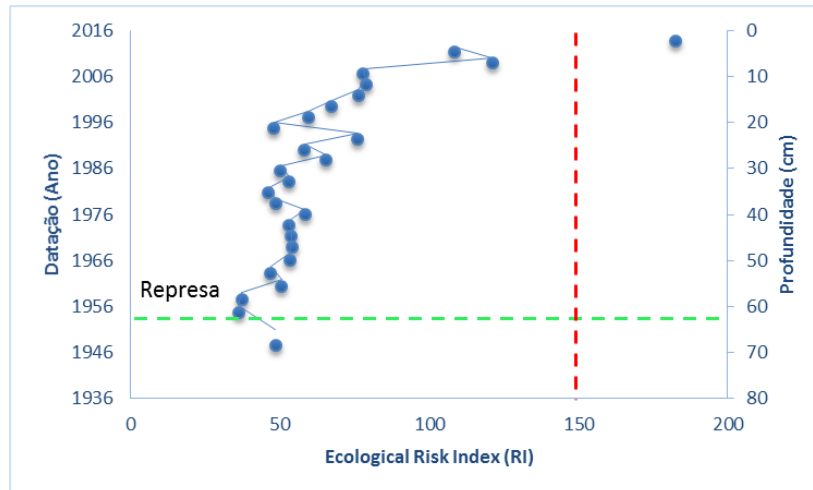


Figura 45 – Ecological Risk Index (RI) para o testemunho da represa Rio Bonito.

Apesar do PLI indicar que o local possui uma interferência, contribuição de elementos por via antrópica, os valores de RI, de maneira geral, não se encontram em um nível que cause uma perturbação, interferência na cadeia alimentar da represa Rio Bonito. No entanto, pode-se destacar o ponto na profundidade de 2 cm que serve de alerta para a represa, uma vez que a contribuição antrópica eleva o valor de RI, nesse ponto, para um nível acima do permitido, o que pode acarretar numa contaminação da cadeia alimentar por meio desse sedimento.

A análise de Spearman (Tabela 24), a seguir, foi realizada a fim de verificar as correlações existentes entre os elementos traço e as frações de argila, silte, areia e matéria orgânica no testemunho analisado.

Tabela 24 – Correlação de Sperman para os elementos traço nas amostras de sedimento do testemunho.

	Cu	Pb	Ni	As	Co	Cd	Mn	Fe	Arg.	Silte	Areia	M.Org.
Cu	1,000											
Pb	0,402*	1,000										
Ni	0,593**	0,490**	1,000									
As	0,734	0,049	0,498**	1,000								
Co	0,239	-0,445*	-0,029	0,590**	1,000							
Cd	0,392*	-0,129	0,540**	0,574**	0,361	1,000						
Mn	-0,211	-0,500**	-0,218	-0,016	0,440*	0,077	1,000					
Fe	0,159	-0,207	-0,363	0,179	0,410*	-0,227	0,390*	1,000				
Arg.	-0,476*	-0,227	0,542	-0,419	-0,281	-0,353	0,672	0,781	1,000			
Silte	0,489**	0,229	0,340	0,429*	0,277	0,350	0,062	-0,073	-0,998**	1,000		
Areia	-0,171	-0,360	-0,467*	-0,169	0,339	-0,308	0,449**	0,431**	0,154	-0,173	1,000	
M.Org.	0,199	-0,200	0,308	0,181	0,322	0,328	0,433*	0,663	-0,360	0,349	0,560	1,000

*A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades). **A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades). Arg. – Argila; M.Org. – Matéria Orgânica.

Os resultados obtidos (Tabela 24) evidenciaram que o comportamento dos elementos traço no sedimento é influenciado por interações entre os próprios elementos e também entre eles e os teores de argila, silte e matéria orgânica. Dentre as principais correlações verificadas, é possível observar uma correlação positiva entre: a fração argila e os elementos Ni, Mn e Fe; a fração silte e Cu e a ausência de correlação positiva entre os elementos e a fração areia. A forte interação entre elementos traço com argila e silte é evidenciada nos estudos de Camila (2014). Além disso, é importante destacar a correlação positiva entre o teor de matéria orgânica e Fe e a correlação entre os elementos: Ni com Cu, As, Cd e Pb e As com Cu, Co e Cd.

6.2 – Represa Suíça

6.2.1 – Introdução

Ao entrar no seu curso médio, o Rio Santa Maria da Vitória é barrado para formar o reservatório da Usina Hidrelétrica (UHE) de Suíça.

A represa Suíça (Figura 43), inaugurada em 1965, está localizada no município de Santa Leopoldina, cerca de 11 km da barragem da represa Rio Bonito. Possui uma área inundada de 0,6 km², um volume de 1.300.000 m³, e uma capacidade instalada para geração de 34,5 MW de energia. Está cercada por região de pastagem, pequenas propriedades rurais e área de vegetação florestal (CBH, 2015).



Figura 43 – Represa Suíça.

6.2.2 – Resultados e Discussão

Na represa Suíça foram medidos alguns parâmetros físico-químicos nas mesmas estações de coleta das amostras de água e sedimento superficial (S_E1 e S_E3). Os parâmetros encontram-se na Tabela 25, a seguir.

Tabela 25 – Parâmetros físico-químicos das estações amostrais da represa Suíça na segunda campanha (novembro/2016).

Parâmetros	Estações amostrais		CONAMA 357/2005
	S_E1	S_E3	
Profundidade máxima (m)	3,2	5,9	---
Temperatura (°C)	25,1	24,5	---
Turbidez (UNT)	15,0	14,2	100
Condutividade elétrica (µS/cm)	62,0	64,0	100
pH	8,5	7,9	6 a 9
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	12,5	10,6	5
Potencial Redox (mV)	291,0	243,0	---
Disco Secchi (m)	1,0	3,0	---

Por meio dos dados da Tabela 25, é possível notar que todos os parâmetros estão dentro dos valores estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2005. Pela medida do disco de Secchi foi possível calcular o ponto de compensação para a estação S_E3. A Figura 47, a seguir, mostra a variação de alguns parâmetros de acordo com a profundidade na estação S_E3.

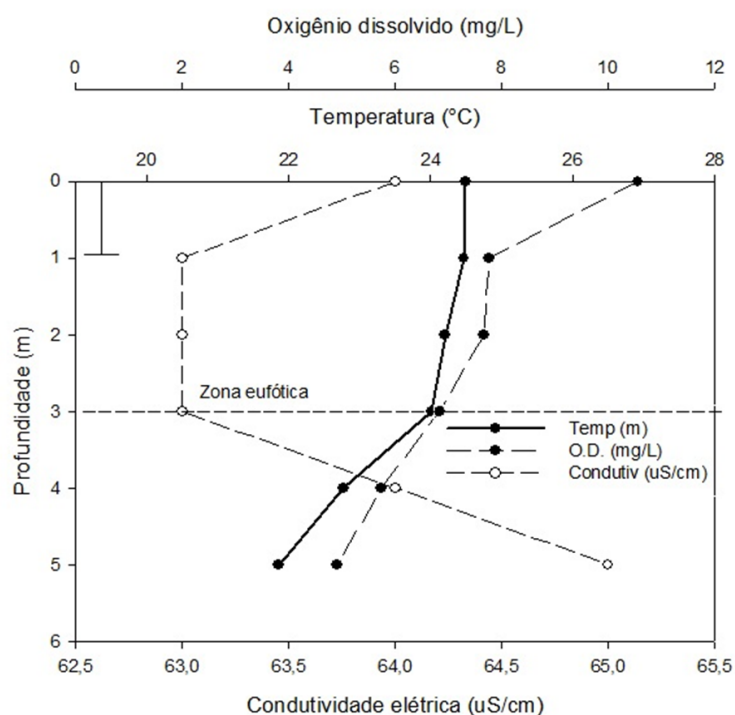


Figura 44 – Medidas da temperatura ($^{\circ}\text{C}$), oxigênio dissolvido (mg L^{-1}) e condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) de acordo com a profundidade na estação S_E3 da represa Suíça.

Pela análise do gráfico da Figura 44, para a estação S_E3, nota-se uma diminuição na temperatura da coluna d'água a medida que a profundidade aumenta, que pode ser atribuída a diminuição da luz solar. Essa redução de temperatura é ainda maior após a zona eufótica, quando há ausência de luz. Na zona afótica, o teor de oxigênio dissolvido também sofre uma redução com o aumento de profundidade, devido ao seu consumo por bactérias no processo de decomposição de matéria orgânica. Já na zona eufótica a redução pode ser influenciada pela fotooxidação da matéria orgânica dissolvida pela luz solar. Com o aumento da profundidade observa-se também um aumento na condutividade elétrica, provocado pelo aumento na concentração dos íons dissolvidos em maiores profundidades, que pode ser ratificado pelos resultados das Tabelas 26 e 27, a seguir. Essa concentração sofre um aumento devido à redução de oxigênio dissolvido, que favorece a resolubilização do íon do sedimento para a coluna d'água.

A seguir foram discutidos os resultados da quantificação dos elementos traço nas amostras de água, superficial e em diferentes profundidades, e sedimentos superficial e do testemunho.

6.2.2.1 – Determinação dos analitos nas amostras de água

As Tabelas 26 e 27, mostram as concentrações dos analitos de estudo: Fe, Mn, As, Pb, Cd, Cu, Ni e Co, em amostras de água, coletadas em duas campanhas, na represa Suíça.

Tabela 26 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da represa Suíça coletadas na primeira campanha (março/2016).

Amostras	Analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	*Fe	Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
S_E1 (superfície)	354 \pm 2	0,302 \pm 0,002	1,42 \pm 0,01	0,00339 \pm 0,00001	0,743 \pm 0,014	0,206 \pm 0,001	0,118 \pm 0,001	0,0688 \pm 0,0031
S_E1 (2,0m)	353 \pm 11	0,283 \pm 0,005	1,20 \pm 0,01	0,0171 \pm 0,0002	0,449 \pm 0,013	0,445 \pm 0,004	0,114 \pm 0,001	0,0974 \pm 0,0023
S_E3 (superfície)	344 \pm 2	0,314 \pm 0,001	1,52 \pm 0,01	0,00347 \pm 0,00001	0,382 \pm 0,001	0,230 \pm 0,001	0,106 \pm 0,001	0,0521 \pm 0,0012
S_E3 (2,0m)	387 \pm 9	0,332 \pm 0,001	1,47 \pm 0,02	0,0142 \pm 0,0003	2,61 \pm 0,08	0,283 \pm 0,003	0,111 \pm 0,001	0,0735 \pm 0,0039
Faixa	344 – 387	0,283 – 0,332	1,20 – 1,52	0,00339 – 0,0171	0,382 – 2,61	0,206 – 0,445	0,106 – 0,118	0,0521 – 0,0974
CONAMA 357/2005	300	100	9,00	1,00	25,0	10,0	0,14	50,0

*Determinado por ICP OES. S – Suíça; E – Estação.

Tabela 27 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da represa Suíça coletadas na segunda campanha (novembro/2016).

Amostras	Analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	*Fe	Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
S_E1 (superfície)	232 \pm 1	10,2 \pm 0,1	0,604 \pm 0,005	0,00229 \pm 0,00001	0,0417 \pm 0,0001	0,113 \pm 0,001	0,0690 \pm 0,0001	0,0575 \pm 0,0001
S_E1 (2,0m)	287 \pm 1	11,4 \pm 0,2	0,664 \pm 0,006	< 0,000002	0,0282 \pm 0,0000	0,105 \pm 0,001	0,0623 \pm 0,0001	0,0520 \pm 0,0003
S_E3 (superfície)	219 \pm 1	7,64 \pm 0,04	0,561 \pm 0,006	< 0,000002	0,0221 \pm 0,0001	0,111 \pm 0,001	0,0534 \pm 0,0001	0,0368 \pm 0,0001
S_E3 (3,0m)	295 \pm 1	11,2 \pm 0,1	0,540 \pm 0,002	< 0,000002	0,0299 \pm 0,0001	0,136 \pm 0,001	0,0569 \pm 0,0001	0,0475 \pm 0,0001
S_E3 (5,0m)	277 \pm 1	10,3 \pm 0,2	0,657 \pm 0,012	< 0,000002	0,954 \pm 0,011	0,255 \pm 0,002	0,0948 \pm 0,0001	0,0540 \pm 0,0002
Faixa	219 – 295	7,64 – 11,4	0,540 – 0,664	<0,000002 – 0,00229	0,0221 – 0,954	0,105 – 0,255	0,0534 – 0,0948	0,0368 – 0,0575
CONAMA 357/2005	300	100	9,00	1,00	25,0	10,0	0,14	50,0

*Determinado por ICP OES. S – Suíça; E – Estação.

A partir dos valores de concentração das Tabelas 26 e 27 foram originados os gráficos das Figuras 45 e 46, para as amostras de água superficial, para as estações S_E1 (zona de rio) e S_E3 (zona lacustre), nas campanhas de março e novembro de 2016.

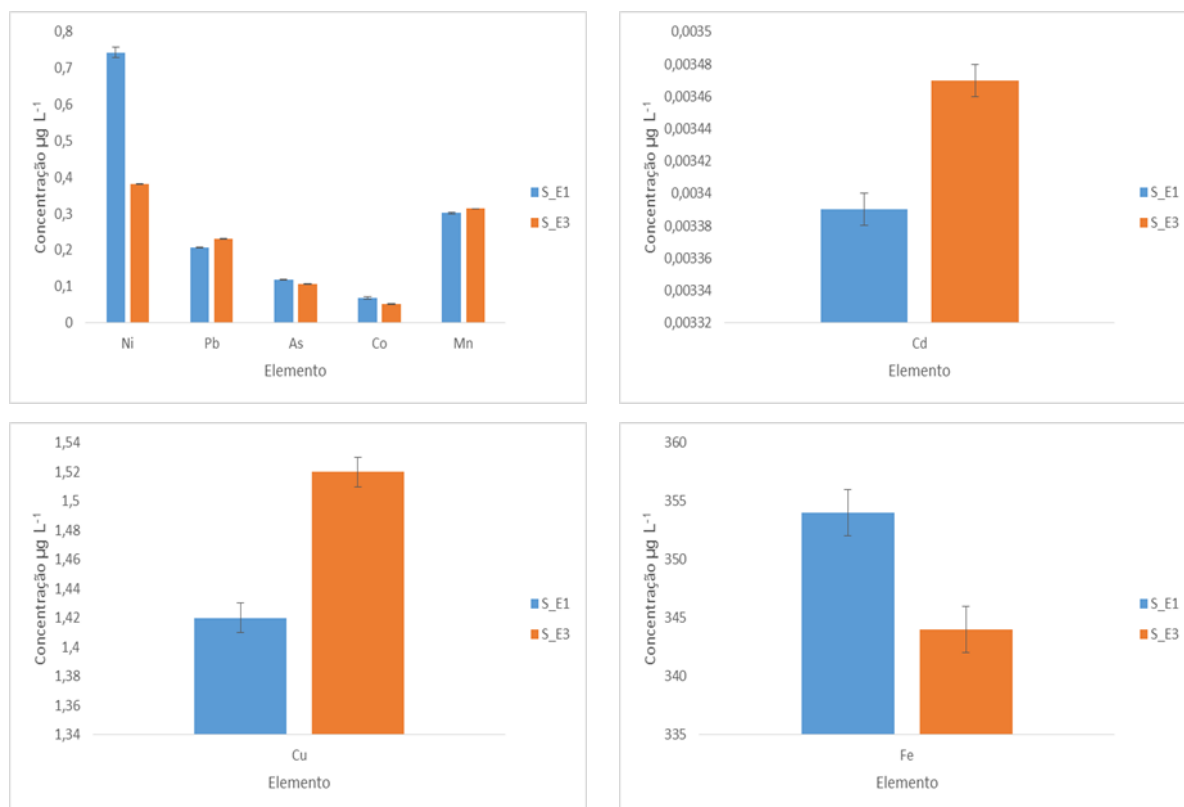


Figura 45 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Suíça, na primeira campanha (março/2016).

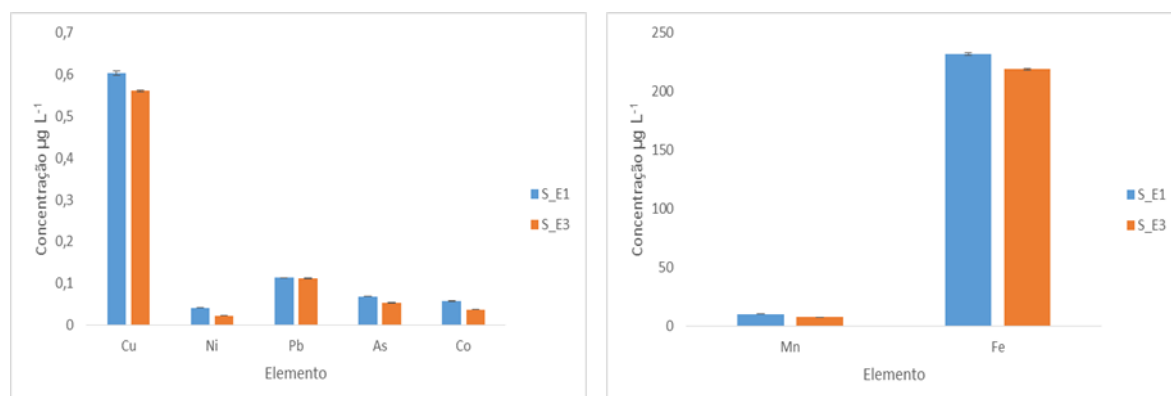


Figura 46 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Suíça, na segunda campanha (novembro/2016).

Em uma represa, o tamanho da zona horizontal é variável e depende de alguns fatores como a morfometria, tempo de retenção, estratificação térmica, etc. Como a represa Suíça apresenta tamanho e profundidade pequenas, as três zonas da represa sofrem um deslocamento (Figura 47). Neste caso, a zona de rio acaba ocupando um maior espaço na represa, uma vez que ela apresenta um fluxo mais alto devido a sua declividade, e o aumento no fluxo de água prejudica o processo de sedimentação.

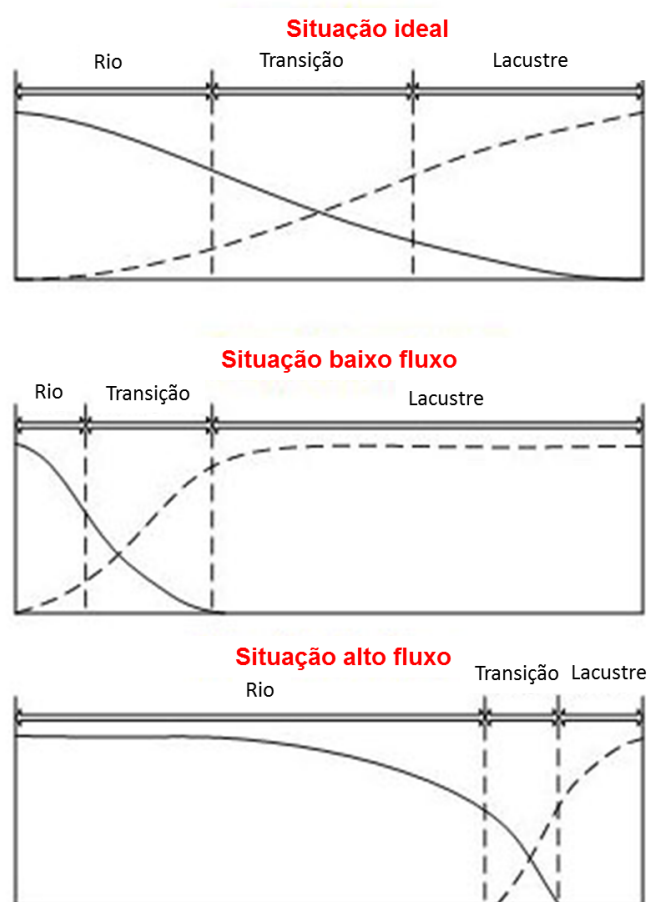


Figura 47 – Diferenças esquemáticas na extensão das três zonas em função dos diferentes fluxos (STRASKRABA; TUNDISI, 1999).

Nos gráficos das Figuras 45 e 46 nota-se, de forma geral, maiores concentrações para os analitos em estudo, nas duas campanhas, para a primeira estação da represa Suíça. Pode-se justificar pelo fato de que esta é a estação que recebe todo o aporte do rio Santa Maria. Entretanto, para alguns elementos, essa

diferença é muito pequena e em alguns casos, como Cu e Cd, primeira campanha, nota-se maiores concentrações para a estação 3 frente a estação 1. Isso pode ser atribuído ao fato de que esta represa é de pequeno porte e as duas estações de coleta são próximas. Logo, as diferenças entre as concentrações dos elementos traço, nas amostras de água, são pouco pronunciadas e mais homogênea.

Ao comparar os dados das Tabelas 26 e 27 com a resolução CONAMA 357/2005, maiores concentrações para Fe são observadas em todos os pontos da primeira campanha.

Para a segunda campanha é possível observar uma maior homogeneidade entre as concentrações dos elementos traço nas duas estações. Isso pode estar associado ao grande período de seca que antecedeu essa coleta. Além disso, a represa é pequena e rasa, podendo favorecer essa homogeneidade.

Devido a pequena profundidade da represa Suíça, a estratificação é baixa (Figura 44), favorecendo ao processo de resolubilização dos elementos traço do sedimento para a coluna de água. Isso pode explicar a pequena diferença entre os valores de concentração dos elementos traço ao comparar as represas Rio Bonito e Suíça e também as concentrações superiores encontradas em Suíça frente a Rio Bonito. Neste caso, a estratificação é tão pequena que o efeito cascata, esperado em Suíça, é minimizado, mesmo com a pequena distância de cerca de 11 km entre as represas.

Os gráficos das Figuras 48 e 49, a seguir, mostram a distribuição dos elementos traço de acordo com a profundidade na estação S_E3 da represa Suíça, para as campanhas de março e novembro de 2016.

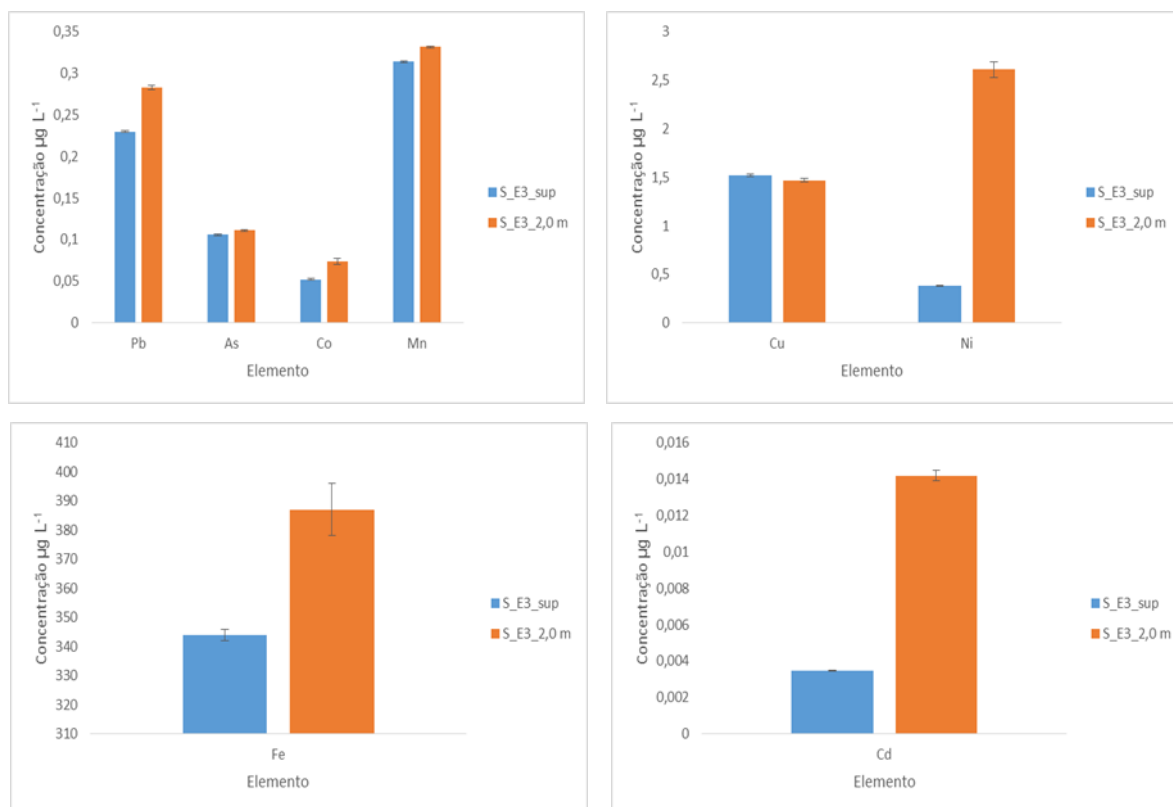


Figura 48 – Distribuição dos elementos traço de acordo com a profundidade na estação S_E3 na represa Suíça, na primeira campanha (março/2016).

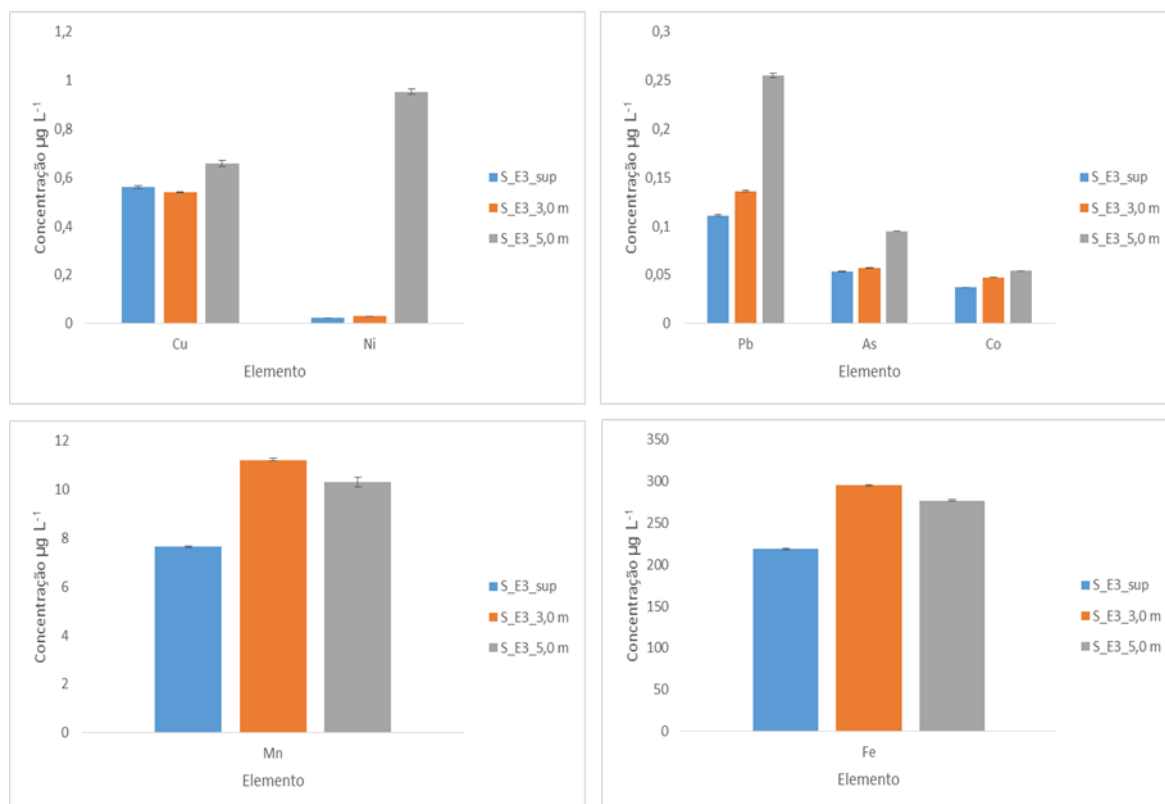


Figura 49 – Distribuição dos elementos traço de acordo com a profundidade na estação S_E1 na represa Suíça, na segunda campanha (novembro/2016).

Apesar da pequena profundidade da represa Suíça, é nítido, pelos gráficos das Figuras 48 e 49, que as amostras de água coletadas a níveis mais profundos apresentam maiores teores de elementos traço, para as duas campanhas. Isso pode ser atribuído ao fato de que quanto maior a profundidade menor é o teor de oxigênio dissolvido, facilitando assim as trocas iônicas do sedimento com a coluna de água (MORTIMER, 1971). Isso pode ser confirmado pelo gráfico da Figura 44 (pg. 108), onde observa-se uma redução no teor de oxigênio dissolvido com o aumento da profundidade.

6.2.2.2 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento superficial

As Tabelas 28 e 29, a seguir, mostram as concentrações dos analitos de estudo: Fe, Mn, As, Pb, Cd, Cu, Ni e Co, em amostras de sedimento superficial, coletadas nas campanhas de março e novembro de 2016, nas estações S_E1 (zona de rio) e S_E3 (zona lacustre), na represa Suíça.

Tabela 28 – Concentração dos elementos (mg kg⁻¹) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento da represa Suíça coletadas na primeira campanha (março/2016).

Amostras	Analitos (mg kg ⁻¹)							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
S_E1	78076 ± 1030	818 ± 4	14,8 ± 0,4	0,0463 ± 0,0007	13,7 ± 0,5	23,0 ± 0,8	1,84 ± 0,07	7,97 ± 0,32
S_E3	61795 ± 1750	378 ± 10	15,7 ± 0,4	<0,0021	20,2 ± 0,7	20,8 ± 0,4	1,89 ± 0,06	8,26 ± 0,02
Faixa	61795 – 78076	378 – 818	14,8 – 15,7	<0,0021 – 0,0463	13,7 – 20,2	20,8 – 23,0	1,84 – 1,89	7,97 – 8,26
TEL	----	----	35,7	0,60	18,0	35,0	5,90	----
PEL	----	----	197	3,50	34,9	91,3	17,0	----

*Determinado por ICP OES. S – Suíça; E – Estação.

Tabela 29 – Concentração dos elementos (mg kg⁻¹) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento da represa Suíça coletadas na segunda campanha (novembro/2016).

Amostras	Analitos (mg kg ⁻¹)							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
S_E1	57503 ± 1648	585 ± 14	18,5 ± 0,5	0,118 ± 0,004	9,53 ± 0,62	15,8 ± 0,1	1,98 ± 0,02	9,15 ± 0,10
S_E3	58253 ± 575	643 ± 5	18,2 ± 0,2	0,111 ± 0,006	9,81 ± 0,32	16,2 ± 0,2	1,95 ± 0,01	8,77 ± 0,03
Faixa	58253 – 57503	585 – 643	18,2 – 18,5	0,111 – 0,118	9,53 – 9,81	15,8 – 16,2	1,95 – 1,98	8,77 – 9,15
TEL	----	----	35,7	0,60	18,0	35,0	5,90	----
PEL	----	----	197	3,50	34,9	91,3	17,0	----

*Determinado por ICP OES. S – Suíça; E – Estação.

Com os dados das Tabelas 28 e 29 foram gerados os gráficos das Figuras 50 e 51 para as amostras de sedimento superficial coletadas nas campanhas de março e novembro de 2016, nas estações S_E1 (zona de rio) e S_E3 (zona lacustre) da represa Suíça.

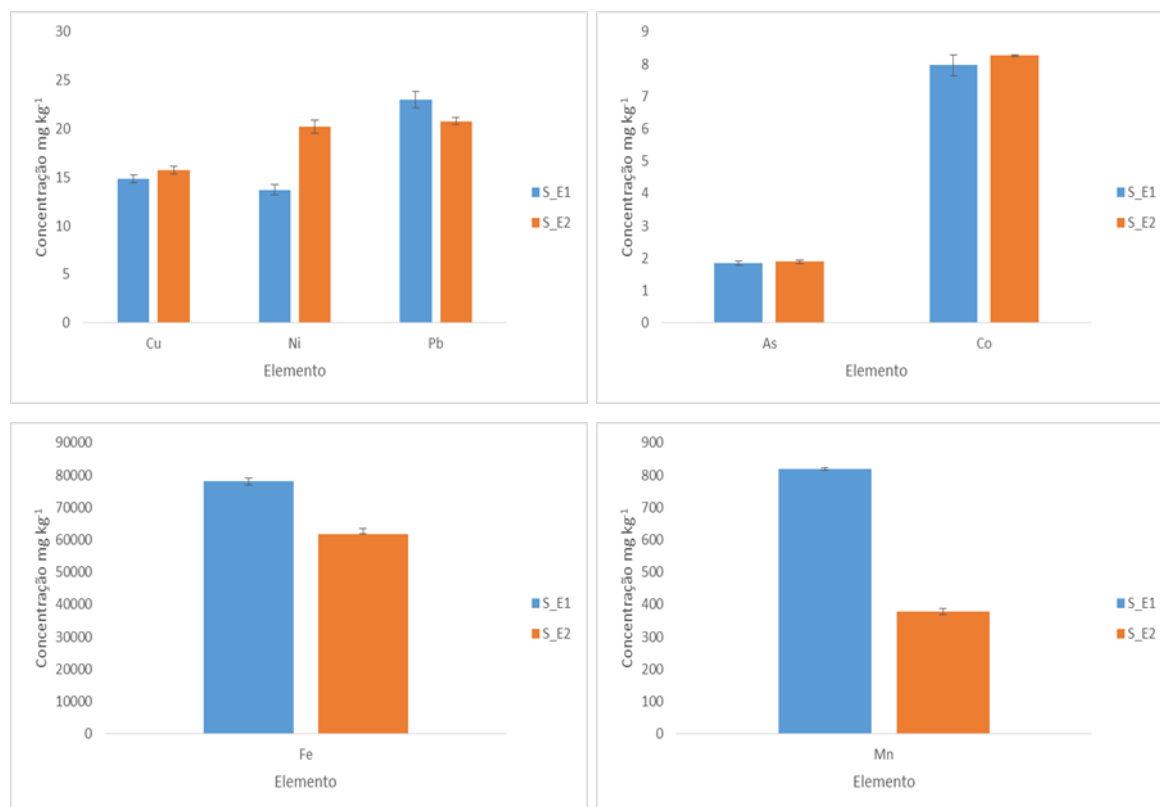


Figura 50 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Suíça, na primeira campanha (março/2016).

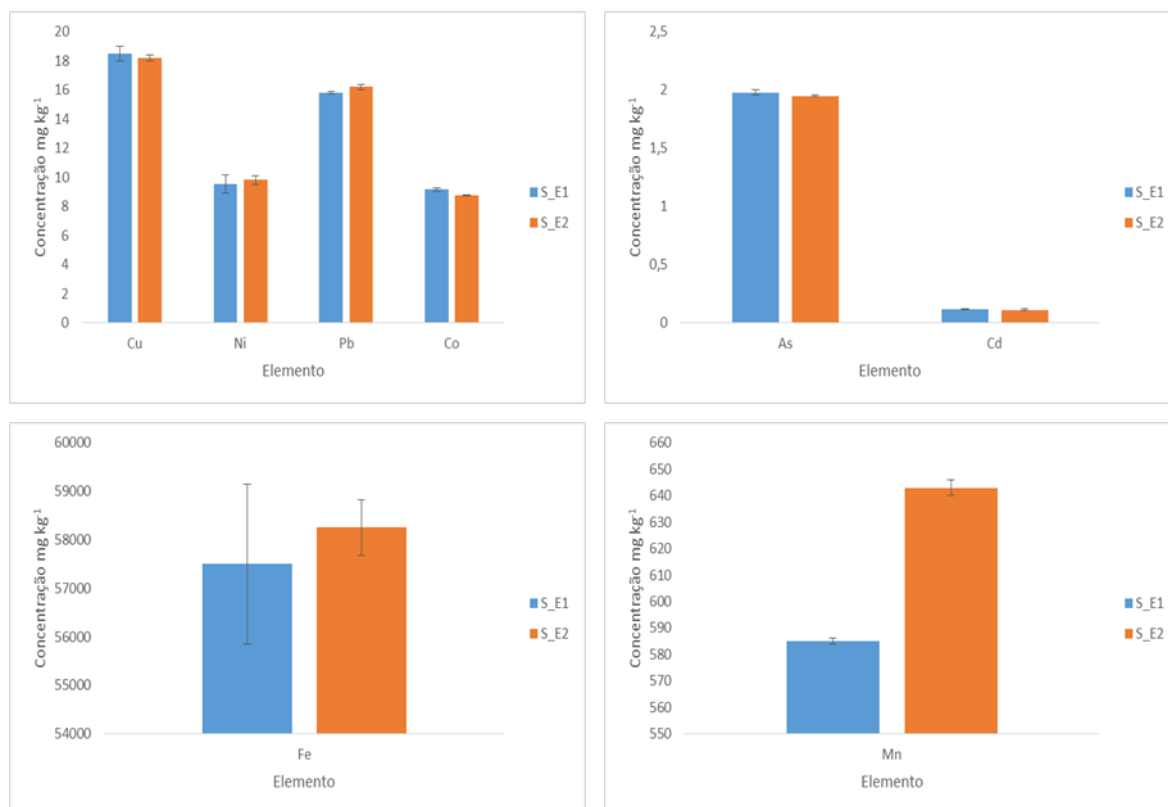


Figura 51 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Suíça na segunda campanha (novembro/2016).

Ao comparar as duas estações, percebe-se, pelas Figuras 50 e 51, que a concentração dos elementos é bem similar. Isso pode estar associado ao fato de que a represa Suíça é de pequeno porte, portanto não há diferença significativa na taxa de sedimentação entre as estações 1 e 3. Além disso, a grande faixa da zona de rio não favorece o processo de sedimentação na represa.

De acordo com os dados das Tabelas 28 e 29, na estação S_E3, a concentração de Ni está acima do valor estabelecido pela TEL.

As concentrações dos elementos traço nos sedimentos na estação a montante da represa Suíça (RSM2) apresentam-se superiores, para quase todos os elementos, frente aos valores determinados na represa Suíça. Apesar da represa atuar como um filtro retendo o sedimento, a baixa concentração de oxigênio no fundo contribui para a troca do elemento do sedimento para a coluna d'água (MORTIMER, 1971).

6.2.2.3 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento do testemunho

Após analisar os dados batimétricos da represa Suíça, foi coletado um testemunho de 70 cm de comprimento, extraído do local mais profundo, e fatiado em laboratório. De cada fatia de sedimento foram determinados os elementos traço Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Pb, As, Co (Tabela 31), realizada a datação (presente no gráfico da Figura 52), determinado o teor de matéria orgânica (Figura 53), a granulometria (Figura 56) e a difração de raio x (Figura 57).

Tabela 30 – Concentração dos elementos (mg kg⁻¹) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento do testemunho da represa Suíça.

Amostras	Analitos (mg kg ⁻¹)							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
S_1	39494 ± 762	425 ± 11	18,5 ± 0,2	0,0191 ± 0,0019	17,5 ± 0,7	30,9 ± 0,2	1,93 ± 0,03	8,43 ± 0,11
S_2	41783 ± 1352	462 ± 11	17,5 ± 0,3	0,0204 ± 0,0020	16,4 ± 0,2	30,7 ± 0,1	1,90 ± 0,02	8,30 ± 0,16
S_3	43141 ± 186	457 ± 2	16,0 ± 0,1	0,0162 ± 0,0001	15,4 ± 0,1	30,8 ± 0,3	1,66 ± 0,01	7,27 ± 0,03
S_4	50590 ± 602	392 ± 7	18,7 ± 0,5	0,0148 ± 0,0012	19,2 ± 0,1	32,8 ± 0,4	2,03 ± 0,04	8,93 ± 0,03
S_5	51630 ± 1278	347 ± 15	18,7 ± 0,2	0,0135 ± 0,0009	21,0 ± 1,4	29,9 ± 1,0	1,71 ± 0,07	9,30 ± 0,10
S_6	55094 ± 74	387 ± 29	22,2 ± 1,2	0,0243 ± 0,0006	28,6 ± 1,9	31,7 ± 0,8	1,80 ± 0,02	11,7 ± 0,2
S_7	55857 ± 3506	384 ± 12	21,6 ± 1,1	0,0166 ± 0,0014	26,2 ± 1,3	32,2 ± 0,8	1,92 ± 0,09	11,1 ± 0,5
S_8	52662 ± 989	488 ± 6	20,8 ± 0,5	0,00897 ± 0,00061	24,0 ± 1,9	32,0 ± 0,6	1,78 ± 0,06	10,8 ± 0,3
S_9	53862 ± 4026	428 ± 33	18,6 ± 0,7	0,0142 ± 0,0009	18,7 ± 0,1	33,7 ± 1,7	2,03 ± 0,10	9,85 ± 0,06
S_10	54293 ± 674	413 ± 2	18,8 ± 0,7	0,0149 ± 0,0011	17,8 ± 0,5	34,9 ± 1,2	2,10 ± 0,09	8,99 ± 0,32
S_11	55402 ± 956	386 ± 26	19,0 ± 0,5	0,0304 ± 0,0002	17,1 ± 0,0	34,6 ± 0,2	2,09 ± 0,02	8,93 ± 0,22
S_12	54550 ± 3243	324 ± 16	18,8 ± 1,1	0,00664 ± 0,00033	18,5 ± 0,1	27,9 ± 0,5	1,70 ± 0,04	8,30 ± 0,36
S_13	59388 ± 2692	242 ± 20	19,4 ± 1,1	0,00137 ± 0,00003	25,2 ± 1,0	27,0 ± 0,8	1,41 ± 0,06	10,9 ± 0,6
S_14	62668 ± 1807	207 ± 3	21,8 ± 1,3	0,00036 ± 0,00002	31,3 ± 2,0	27,6 ± 0,8	1,67 ± 0,07	11,6 ± 0,5
S_15	63486 ± 1185	213 ± 7	22,5 ± 0,6	0,00052 ± 0,00027	31,0 ± 0,1	26,9 ± 0,2	1,60 ± 0,07	11,9 ± 0,1
S_16	59348 ± 1411	239 ± 22	20,5 ± 0,3	0,00047 ± 0,00009	31,8 ± 0,1	27,8 ± 1,1	1,55 ± 0,07	11,5 ± 0,2
S_17	58715 ± 354	453 ± 4	18,2 ± 0,3	0,00386 ± 0,00027	20,0 ± 1,1	31,4 ± 1,2	1,72 ± 0,06	9,47 ± 0,31
S_18	56715 ± 888	513 ± 6	18,6 ± 0,6	0,00739 ± 0,00024	18,6 ± 0,3	31,0 ± 0,3	1,86 ± 0,04	10,4 ± 0,2
S_19	58345 ± 224	520 ± 17	18,6 ± 0,6	0,00683 ± 0,00001	19,2 ± 0,1	32,0 ± 1,0	1,87 ± 0,06	10,0 ± 0,5
S_20	55183 ± 1044	380 ± 4	20,9 ± 0,1	0,00478 ± 0,00023	24,1 ± 1,1	32,1 ± 0,1	1,86 ± 0,06	9,94 ± 0,11
S_21	54167 ± 1622	520 ± 7	17,2 ± 0,6	0,00494 ± 0,00057	20,3 ± 0,6	31,9 ± 0,1	1,81 ± 0,02	9,36 ± 0,11
S_22	47567 ± 229	412 ± 2	15,1 ± 1,7	0,00268 ± 0,00001	18,3 ± 0,1	29,6 ± 0,4	2,17 ± 0,01	7,54 ± 0,04
S_23	48611 ± 381	565 ± 14	16,1 ± 0,4	0,00499 ± 0,00000	17,2 ± 0,1	30,7 ± 0,2	1,95 ± 0,01	8,29 ± 0,04
S_24	47921 ± 46	562 ± 19	16,3 ± 0,5	0,00490 ± 0,00022	16,9 ± 0,5	30,6 ± 0,8	1,93 ± 0,05	8,15 ± 0,23
S_25	51950 ± 276	729 ± 1	18,2 ± 0,3	0,00656 ± 0,00010	18,3 ± 0,7	33,3 ± 0,3	2,09 ± 0,06	9,14 ± 0,08
S_26	54755 ± 4138	650 ± 15	19,9 ± 0,3	0,00844 ± 0,00012	16,9 ± 0,7	35,7 ± 0,9	2,14 ± 0,02	9,08 ± 0,06
Faixa	39494 – 63486	207 – 729	15,1 – 22,5	0,0304 – 0,00036	15,4 – 31,8	27,0 – 35,7	1,41 – 2,14	7,27 – 11,9

*Determinado por ICP OES. S – Suíça.

A estimativa da idade média das amostras (datação) da represa Suíça foi calculada a partir do valor da taxa de sedimentação $0,99 \text{ cm ano}^{-1}$ (modelo CIC) que forneceu um valor em anos de 1957 para a profundidade de 70 cm do testemunho. Esse valor indica que o testemunho engloba um período anterior à construção da represa Suíça. Os valores das datas estimadas encontram-se nos gráficos da Figura 52.

A partir dos dados da Tabela 30 foi possível plotar os valores nos gráficos da Figura 52, onde a linha em verde (Represa) representa o ano de inauguração da represa Suíça e a linha em vermelho (TEL) estabelece o valor máximo de TEL pela legislação canadense. O valor de TEL não é estabelecido para Mn e Co. Para Cd o valor máximo é de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$.

Por meio da Figura 52 é possível observar um crescimento para as concentrações de Cu ao longo do testemunho, sendo que os menores valores se encontram no período anterior a inauguração da represa Suíça. Todos os valores de Cu estão abaixo da TEL.

Para Pb (Figura 52) nota-se um crescimento na concentração ao longo do tempo. Os menores valores estão entre as profundidades de 24 e 32 cm. A maior parte das concentrações estão acima do valor estabelecido pela legislação (TEL).

Pela Figura 52 é possível observa que as maiores concentrações de Ni encontram-se no entre as profundidades de 28 e 31 cm. Já as menores concentrações representam uma deposição recente, no topo do testemunho. A maioria dos valores de Ni estão acima das concentrações estabelecidas pela legislação.

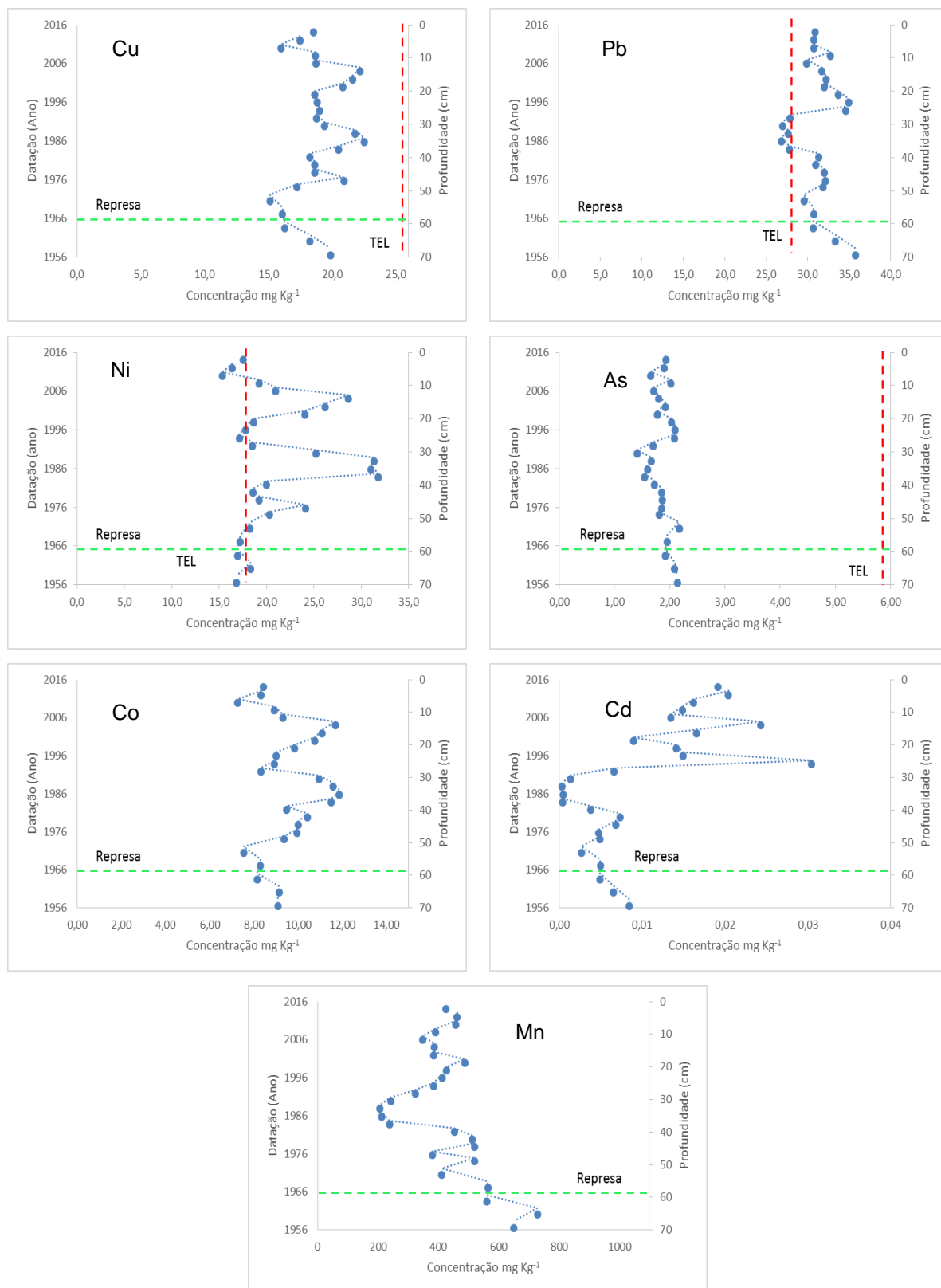
O gráfico para as concentrações de As (Figura 52) apresenta uma homogeneidade ao longo do testemunho, ou seja, no processo de deposição não ocorreu significativas variações para este elemento. Todas as concentrações encontram-se abaixo do valor de TEL.

Para o Co (Figura 52) é possível notar um aumento após a inauguração da represa. Os maiores crescimentos estão entre as profundidades de 12 a 24 cm e 36 a 48 cm. As recentes deposições representam as menores concentrações para o Co.

A partir da Figura 52 pode-se destacar também um aumento na concentração de Cd após o represamento. Destaca-se o crescimento da concentração entre as profundidades de 22 a 28 cm do testemunho, sendo que o ponto em 22 cm (1994)

apresenta a maior concentração. Apesar de todas as concentrações de Cd estarem abaixo dos valores estabelecidos pela TEL, as deposições mais recentes indicam um crescimento para este elemento.

Para o Mn o gráfico da Figura 52 mostra que as maiores concentrações no testemunho representam um período anterior a construção da represa, ou seja, no período do rio. O maior crescimento ocorre entre as profundidades de 16 a 28 cm.



*Não existe valor de TEL para Co e Mn. Para Cd o valor de TEL acima do encontrado neste estudo.

Figura 52 – Valores de concentração para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn (mg kg^{-1}) do testemunho da represa Suíça.

As amostras de sedimento do testemunho da represa de Suíça foram analisadas para matéria orgânica (Figura 53). Pelo gráfico nota-se um aumento no teor de matéria orgânica após a inauguração da represa, entre os anos de 1970 e 1980 que equivale as profundidades de 36 a 48 cm. Em seguida, temos um decréscimo e um novo aumento ocorre a partir da profundidade de 26 cm. A falta de homogeneidade nos valores de matéria orgânica pode ser atribuída ao processo de depleciamento que ocorreu na represa no ano em 2005 para a manutenção (Figura 55) e que pode ter provocado uma perturbação na coluna de sedimento depositada ao longo dos anos, ou seja, a memória guardada no sedimento da represa Suíça pode ter sido alterada. Além disso, a represa é de pequeno porte e rasa, provocando um aumento na zona de rio fazendo com que o sedimento de fundo sofra uma perturbação natural, perturbando assim o seu processo de deposição.

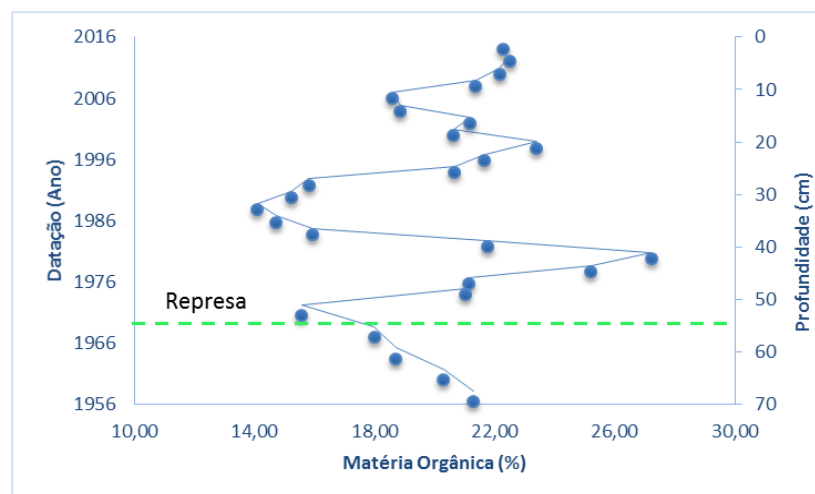


Figura 53 – Teor de matéria orgânica (%) para o testemunho da represa Suíça.

Com o intuito de avaliar o aumento na acumulação dos elementos traço nos últimos anos deposicionais, foi realizado o fator de enriquecimento (Figura 54). Os gráficos da Figura 54, a seguir, indicam ausência de contaminação para quase todos os elementos em estudo, exceto para o Cd que se encontra acima de 2, de acordo com a classificação (linha vermelha no gráfico).

Para Cu observa-se (Figura 54) uma certa homogeneidade ao longo do testemunho, com destaque para o período de deposição mais recente entre os anos de 2012 e 2014.

O gráfico para o enriquecimento do Pb (Figura 54) mostra um aumento na deposição a partir de 1986 que equivale a profundidade de 30 cm.

Para o Ni é possível destacar dois pontos de aumento no FE ao longo do testemunho, entre as profundidades de 10 a 20 cm e de 24 a 32 cm.

Pelo gráfico da Figura 54 é possível notar uma redução no valor do enriquecimento de As após a inauguração da represa. Esse valor sofre um aumento a partir de 1990, na profundidade de 26 cm. Os maiores valores de enriquecimento são relativos a uma deposição recente.

Para Co (Figura 54) é possível observar uma homogeneidade no FE ao longo de todo o testemunho.

De acordo com a Figura 54 no ano de 1990, que equivale a profundidade de 26 cm, observa-se um grande enriquecimento para o Cd que levou o valor do FE acima do estabelecido. Vale ressaltar que recentes deposições apresentam os maiores valores no enriquecimento deste elemento. Altos valores para Cd podem estar associados a utilização de fertilizantes provenientes de rochas fosfatadas (CAMPOS, 2005).

Após a construção da represa, nota-se uma redução no enriquecimento para Mn (Figura 54). O valor de FE começou a sofrer um acréscimo na profundidade de 26 cm, no ano de 1990.

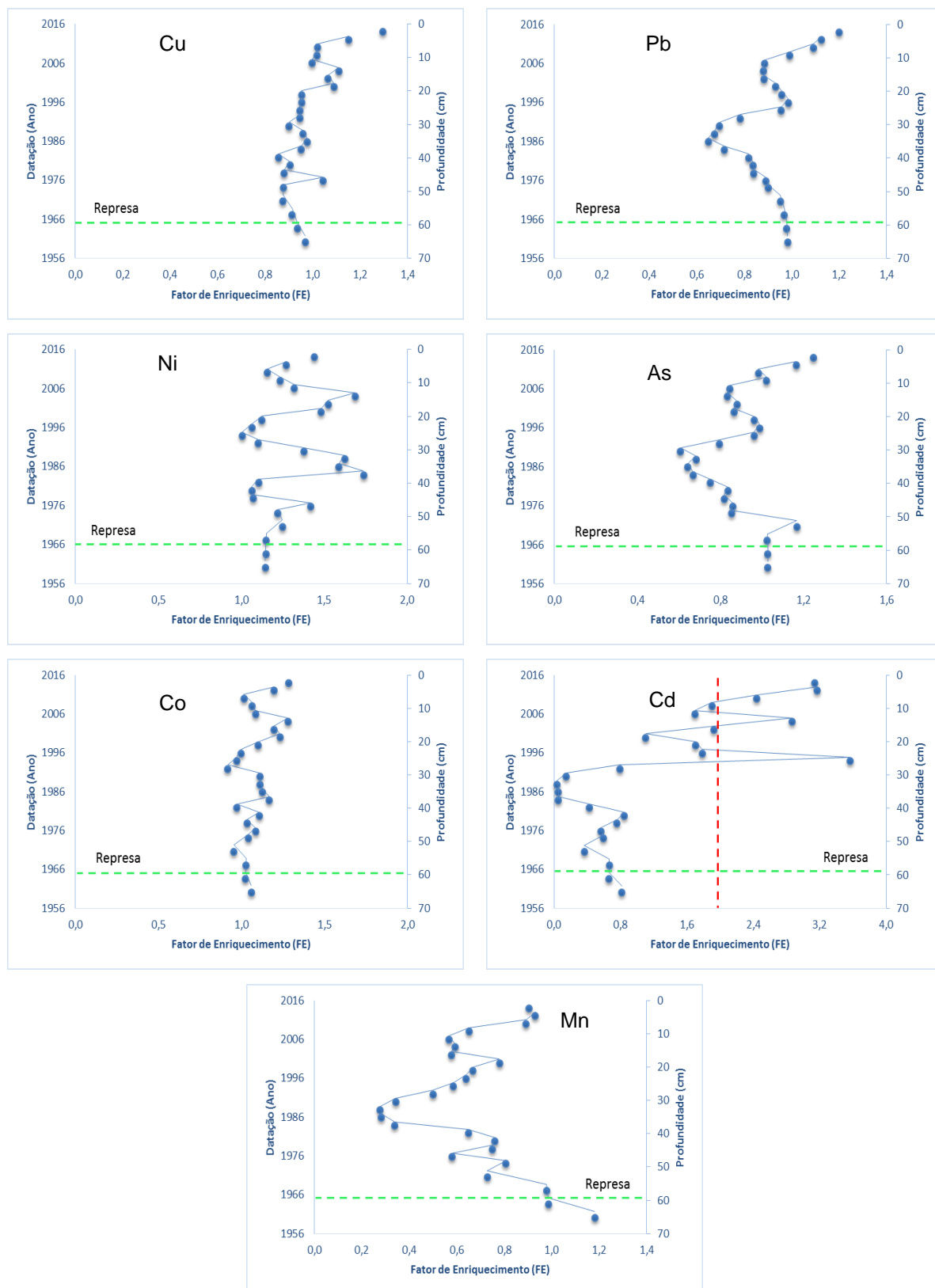


Figura 54 – Fator de Enriquecimento para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn do testemunho da represa Suíça.

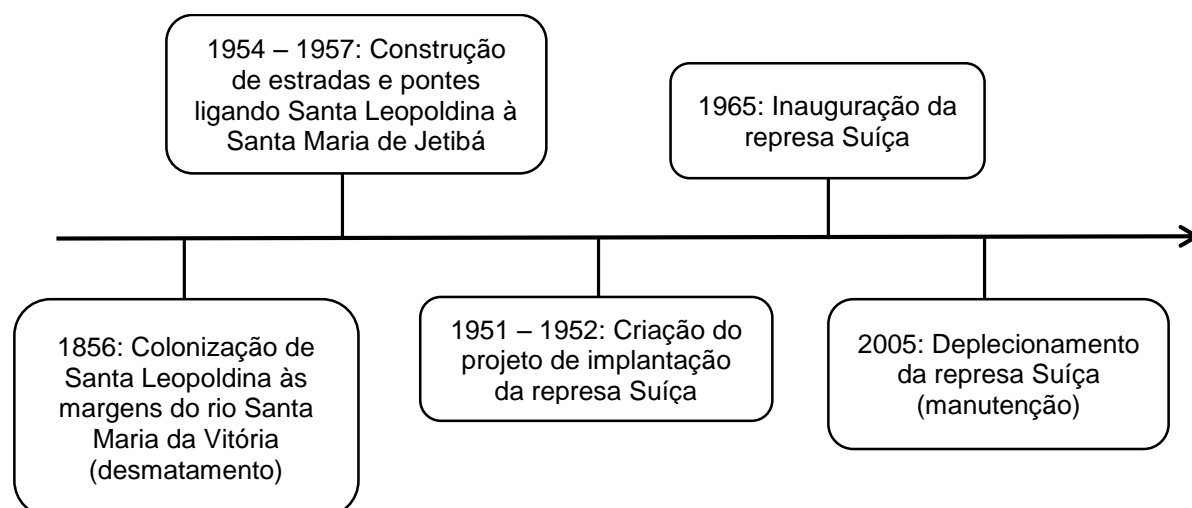


Figura 55 – Linha do tempo do município de Santa Leopoldina (PMSL, 2017; CBH, 2015).

Pelo gráfico de granulometria (Figura 56) é possível avaliar a predominância de areia nas amostras de sedimento do testemunho da represa Suíça. Os teores sofrem uma variação de 2,3% a 76,8% para areia, de 1,6% a 51,7% para silte e 11,6% a 49,8% para argila. Essas características sedimentológicas da represa Suíça representam que o material predominantemente transportado e depositado é areia. Conforme mencionado anteriormente, sendo a represa Suíça de pequeno porte, a zona de rio acaba interferindo nas demais zonas (intermediária e lacustre), neste caso, devido ao alto fluxo, a zona de rio é maior que as demais zonas. Isso faz com que a água no fundo tenha uma velocidade maior que o observado em represas maiores e mais profundas (Figura 47, pg. 113), logo o material predominantemente transporte pela zona de rio é a areia.

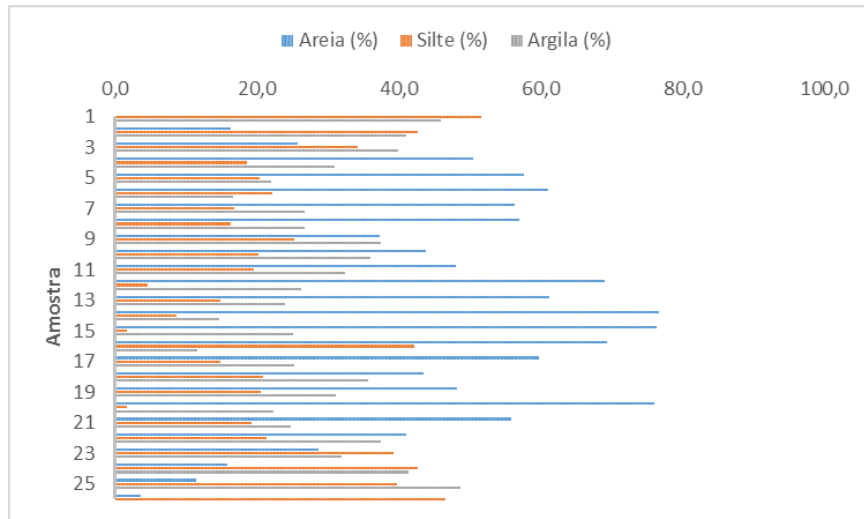


Figura 56 – Granulometria das amostras do testemunho da represa Suíça.

A partir das amostras do testemunho da represa Suíça, foi realizada a difração de raios x com as frações finas (silte e argila). Os difratogramas da Figura 57 indicam que ocorreu o mesmo processo de sedimentação ao longo dos anos, onde a contribuição mineral é a mesma. Nesses difratogramas é possível observar os minerais: caulinita, goethita, gibbsita, illita/mica, quartzo e plagioclásio.

A presença de quartzo (SiO_4) no sedimento desta represa, indica uma forte ação do intemperismo químico na área, já que este é um mineral que se conserva inalterado devido a sua grande resistência ao intemperismo (MONTEIRO; SÁB; NETO, 2017).

O plagioclásio é um tipo de feldspato pertencente ao grupo de minerais de aluminossilicato, constituído pelos minerais: albita, oligoclásio, andresina, labradorita, bitownita e anortita, e presente em solos do tipo cambissolo (EMBRAPA, 1978; LIRA; Neves, 2013).

Os minerais caulinita, goethita e gibbsita, ambos presentes no sedimento da represa Suíça, apresentam grande afinidade por elementos traço, diminuindo assim sua mobilidade e disponibilidade no meio (SOBRINHO et al., 1998; PEDROTTI et al., 2003; PIRES, 2004; GUILHERME et al., 2005; ALLOWAY; TREVORS, 2012; MONTEIRO; SÁ; NETO, 2017).

É importante ressaltar que as concentrações de Pb e Ni encontram-se altas antes mesmo da construção da represa Suíça (Figura 52). Fato este que aponta para

uma contribuição natural no local. No entanto, o fator de enriquecimento (Figura 54), indica um aumento neste teor ao longo dos anos, o que pode ser atribuído a contribuições antrópicas, uma vez que a região é cercada por atividades rurais. Os estudos de Mari Lucia (2005), por exemplo, indicam que altos teores de Pb e Ni podem estar associados a utilização de fertilizantes provenientes de rochas fosfatadas.

De acordo com os estudos de Junior (2016), os latossolos e cambissolos são predominantes na bacia hidrográfica do rio Santa Maria da Vitória. Esses solos são constituídos pelos minerais caulinita, gibbsita, goethita, hematita, quartzo, mica, ilita, caulinita, óxido de ferro e plagioclásio em diferentes proporções, encontrados no testemunho deste estudo (EMBRAPA, 1978; FERREIRA; FERNANDES; CURI, 1999; OLIVEIRA, 2012).

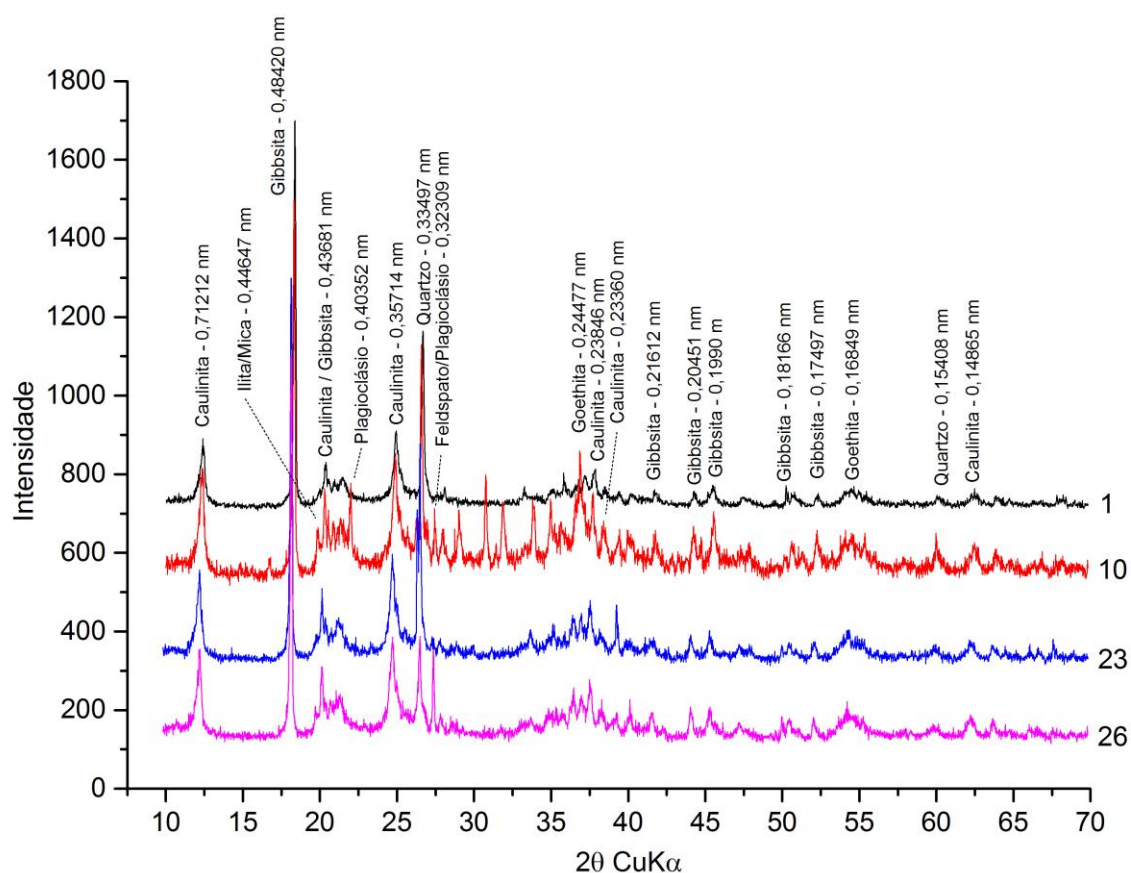


Figura 57 – Difratoograma das frações argila e silte das amostras do testemunho da represa Suíça.

De acordo com os critérios adotados para os valores de PLI, conclui-se pela Figura 58 que alguns valores estão acima de 1. Sendo que o principal aumento ocorreu entre os anos 1990 a 2004, uma deposição recente que equivale as profundidades de 12 a 26 cm do testemunho.

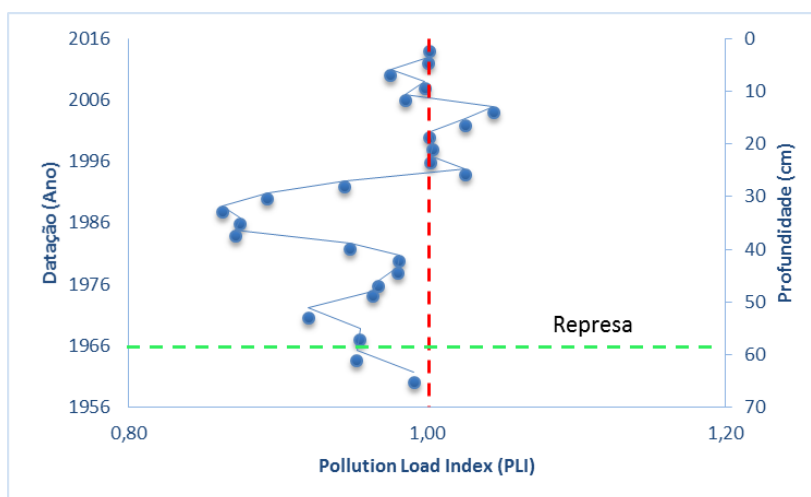


Figura 58 – Pollution Load Index (PLI) para o testemunho da represa Suíça.

Pelo parâmetro de poluição RI é possível notar um aumento significativo entre 1990 a 2014 que equivale as profundidades de 2 a 26 cm, ou seja, uma contribuição recente. Apesar do aumento nos valores de RI ao longo dos anos, eles refletem que a região não oferece risco ambiental, de acordo com os parâmetros adotados.

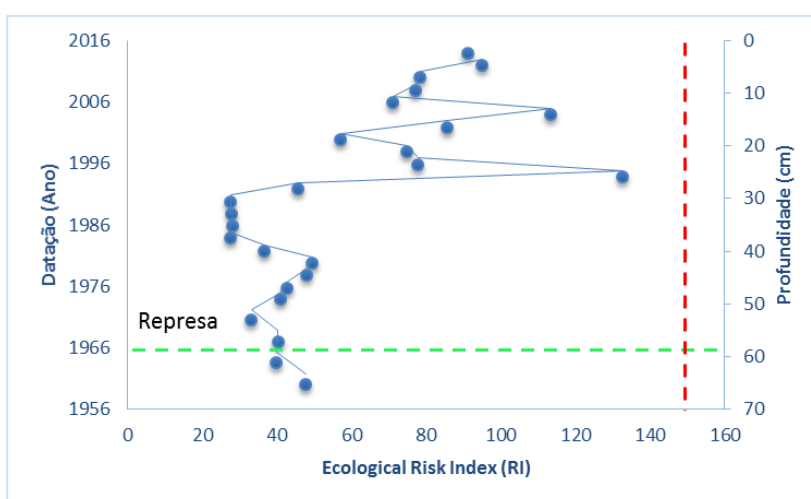


Figura 59 – Ecological Risk Index (RI) para o testemunho da represa Suíça.

Apesar do PLI indicar que o local possui uma interferência, contribuição de elementos por via antrópica, eles não se encontram em um nível que cause uma perturbação, interferência na cadeia alimentar da represa Suíça.

A análise de Spearman (Tabela 31) foi utilizada para verificar as correlações existentes entre os elementos traço e entre os elementos e as frações argila, silte e areia e o teor de matéria orgânica no testemunho analisado.

Tabela 31 – Correlação de Sperman para os elementos traço nas amostras de sedimento do testemunho da represa Suíça.

	Cu	Pb	Ni	As	Co	Cd	Mn	Fe	Arg.	Silte	Areia	M.Org.
Cu	1,000											
Pb	0,023	1,000										
Ni	0,697**	-0,294	1,000									
As	-0,341	0,677**	-0,587**	1,000								
Co	0,781**	-0,090	0,880**	-0,495*	1,000							
Cd	0,046	0,463*	-0,374	0,260	-0,179	1,000						
Mn	-0,629**	0,467*	-0,638**	0,525**	-0,439*	0,120	1,000					
Fe	0,682**	-0,134	0,690**	-0,464*	0,803**	-0,322	-0,483*	1,000				
Arg.	-0,581**	0,402*	0,870**	0,703**	-0,671**	0,377	0,698**	0,623**	1,000			
Silte	-0,509**	0,160	-0,599**	0,444*	0,452*	0,302	0,588**	-0,584**	0,640**	1,000		
Areia	0,678**	-0,405*	0,358**	-0,698**	0,281**	-0,395*	-0,779**	0,317**	-0,936**	-0,811**	1,000	
M.Org.	-0,311	0,615**	-0,423*	0,345	-0,186	0,524**	0,509**	-0,251	0,482*	0,333	-0,515**	1,000

*A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades). **A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades). Arg. – Argila; M.Org. – Matéria Orgânica.

Pelos resultados da Tabela 31 é possível notar que o comportamento dos elementos traço no sedimento é influenciado por interações entre os próprios elementos e também entre eles e os teores de argila, silte e matéria orgânica (o mesmo foi observado para a represa Rio Bonito). Dentre as principais correlações verificadas, é possível observar uma correlação positiva entre: a fração argila e os elementos Ni, As, Mn e Fe; a fração silte e Co e Mn e a fração areia e Cu. Camila (2014) evidenciou a forte interação entre elementos traço com argila e silte. Além disso, é possível destacar a correlação positiva entre o teor de matéria orgânica e Pb, Cd e Mn. Estudos mostram que a matéria orgânica favorece a complexação de cátions, diminuindo sua mobilidade (GUILHERME et al., 2005; PEREIRA et al., 2015). Entre os elementos traço pode-se destacar a correlação positivamente entre o Fe e Mn, que tendem a formar os principais minerais adsorventes da fase sólida do solo, com os elementos Cu, Pb, Ni, As e Co. Para os demais elementos destaca-se a correlação positiva entre: Cu com Ni e Co; Pb com As e Cd; Ni e Co.

6.3 – Represa Duas Bocas

6.3.1 – Introdução

A represa Duas Bocas (Figura 60), que forma o rio Duas Bocas (importante tributário do rio Santa Maira da Vitória), foi construída nos anos de 1949 a 1954 e inaugurada pelo presidente da República Getúlio Vargas. Está localizada dentro da Zona Núcleo da Reserva Biológica de Duas Bocas, dentro da região do baixo Santa Maria da Vitória (SMV), possui uma área de 0,5 km² e uma vazão máxima regularizada de 0,25 m³/s, garantindo o abastecimento de toda a região da Grande Vitória por vários anos, mas, atualmente, supre a necessidade de água para parte da população do município de Cariacica, sendo operado pela Companhia Espírito Santense de Saneamento – CESAN (CBH, 2015).

A reserva florestal de Duas Bocas foi criada com o intuito de garantir a qualidade da água fornecida à população, por meio da Lei nº 2095, de 12 de janeiro de 1965, em uma área de 2910 hectares (LEONARDO; OBERDAN; LUCIANA, 2012).

Entretanto, a água não é o único diferencial dessa unidade de conservação. Duas Bocas é singular pela biodiversidade. Ao longo de 26 anos, diversas pesquisas conduziram à constatação da enorme diversidade biológica da área, o que resultou em mudanças na legislação, as quais levaram a uma redefinição da categoria de manejo para Reserva Biológica, em 2 de janeiro de 1991, pela Lei nº 4503. Essa classificação não permite atividade turística, de forma que, no local, somente é autorizado o uso indireto dos recursos naturais (LEONARDO; OBERDAN; LUCIANA 2012).



Figura 60 – Represa Duas Bocas.

6.3.2 – Resultados e Discussão

Na represa Duas Bocas foram medidos alguns parâmetros físico-químicos nas mesmas estações de coleta das amostras de água e sedimento superficial (DB_E1, DB_E2 e DB_E3). Os parâmetros encontram-se na Tabela 32.

Tabela 32 – Parâmetros físico-químicos das estações amostrais da represa Duas Bocas na segunda campanha (novembro/2016).

Parâmetros	Estações amostrais			CONAMA 357/2005
	DB_E1	DB_E2	DB_E3	
Profundidade máxima (m)	2,5	2,5	6,0	---
Temperatura (°C)	26,5	26,7	26,3	---
Turbidez (UNT)	14,8	13,2	16,2	100
Condutividade elétrica (µS/cm)	48,0	47,0	48,0	100
pH	5,1	5,0	5,1	6 a 9
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	11,4	9,0	9,8	5
Potencial Redox (mV)	305,0	220,0	141,0	---
Disco Secchi (m)	1,0	0,9	0,9	---

Por meio dos dados da Tabela 32, é possível notar que os valores de pH não estão dentro dos valores estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2005. Através da medida do disco de Secchi foi possível calcular o ponto de compensação para a estação DB_E3. A Figura 61, a seguir, mostra a variação de alguns parâmetros de acordo com a profundidade na estação DB_E3 para a segunda campanha (novembro/2016).

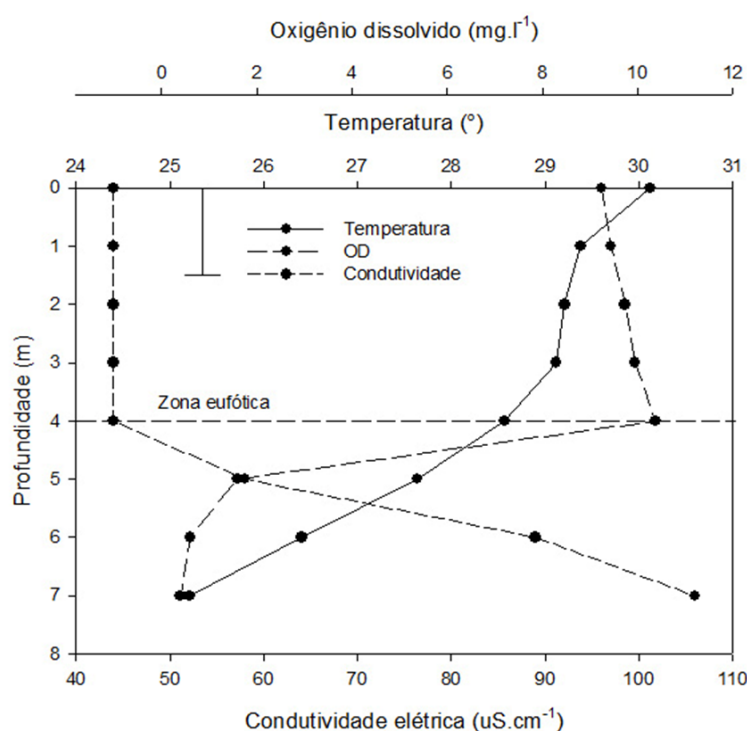


Figura 61 – Medidas da temperatura (°C), oxigênio dissolvido (mg/L) e condutividade elétrica (µS/cm) de acordo com a profundidade na estação DB_E3 da represa Duas Bocas na segunda campanha (novembro/2016).

Para a estação DB_E3 (Figura 61), é possível notar uma redução na temperatura da coluna d'água com o aumento da profundidade, que pode ser atribuída a diminuição da luz solar. Essa diminuição é ainda mais acentuada após a zona eufótica, ou seja, na ausência de luz. Na zona eufótica, o teor de oxigênio dissolvido sofre uma pequena variação. Já na zona afótica, a redução nesse teor é grande, chegando a zero na profundidade de 7 m. Conforme mencionado anteriormente, isso é influenciado pelo consumo por bactérias no processo de decomposição de matéria

orgânica. Com o aumento da profundidade é possível notar um aumento na condutividade elétrica, provocado pelo aumento na concentração dos íons dissolvidos em maiores profundidades, ratificado pelos resultados das Tabelas 34 e 35, a seguir. A concentração de elementos traço sofre um aumento devido à redução de oxigênio dissolvido, que favorece a resolubilização do íon do sedimento para a coluna d'água. Ademais, o produto da biodegradação da matéria orgânica é o conjunto de vários íons, como nitrato e ortofosfato, além do dióxido de carbono.

A seguir, foram discutidos os resultados da quantificação dos elementos traço nas amostras de água, superficial e em diferentes profundidades, e sedimento, superficial e do testemunho. As amostras foram coletadas nas estações correspondentes as zonas de rio (DB_E1), de transição (DB_E2) e lacustre (DB_E3) em duas campanhas, março e novembro de 2016 e o testemunho foi coletado na segunda campanha (novembro/2016).

6.3.2.1 – Determinação dos analitos nas amostras de água

As Tabelas 33 e 34, a seguir, mostram as concentrações dos analitos de estudo: Fe, Mn, As, Pb, Cd, Cu, Ni e Co, em amostras de água, superficial e em diferentes profundidades, coletadas em duas campanhas (março e novembro/2016), e em três estações (zona de rio, zona intermediária e zona lacustre) na represa Duas Bocas.

Tabela 33 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da represa Duas Bocas coletadas na primeira campanha (março/2016).

Amostras	Analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	*Fe	Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
DB_E1 (superfície)	151 \pm 9	0,138 \pm 0,001	0,986 \pm 0,011	< 0,000002	0,128 \pm 0,005	0,0790 \pm 0,0020	0,0364 \pm 0,0002	< 0,000002
DB_E2 (superfície)	123 \pm 1	0,0582 \pm 0,0006	0,00351 \pm 0,00002	< 0,000002	0,306 \pm 0,008	0,0475 \pm 0,0018	0,0364 \pm 0,0001	< 0,000002
DB_E2 (4,5m)	185 \pm 1	0,0971 \pm 0,0005	4,40 \pm 0,02	< 0,000002	0,134 \pm 0,010	0,163 \pm 0,004	0,0390 \pm 0,0001	< 0,000002
DB_E3 (superfície)	120 \pm 1	0,111 \pm 0,001	4,33 \pm 0,03	< 0,000002	0,211 \pm 0,003	0,0672 \pm 0,0017	0,0402 \pm 0,0002	<0,000002
DB_E3 (4,5m)	263 \pm 1	0,0896 \pm 0,0022	1,02 \pm 0,01	0,000383 \pm 0,000001	0,224 \pm 0,002	0,0563 \pm 0,0005	0,0418 \pm 0,0001	0,0284 \pm 0,0008
DB_E3 (8,0m)	5148 \pm 32	0,189 \pm 0,003	1,92 \pm 0,01	< 0,000002	0,294 \pm 0,007	0,222 \pm 0,003	0,0484 \pm 0,0002	0,173 \pm 0,003
Faixa	120 – 5148	0,0582 – 0,189	0,00351 – 4,40	<0,000002 – 0,000383	0,128 – 0,306	0,0475 – 0,222	0,0364 – 0,0484	0,0284 – 0,173
CONAMA 357/2005	300	100	9,00	1,00	25,0	10,0	0,14	50,0

*Determinado por ICP OES. DB – Duas Bocas; E – Estação.

Tabela 34 – Concentração dos elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$) e seus desvios padrão nas amostras de água da represa Duas Bocas coletadas na segunda campanha (novembro/2016).

Amostras	Analitos ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
	*Fe	Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
DB_E1 (superfície)	293 \pm 1	11,4 \pm 0,1	0,323 \pm 0,002	0,00278 \pm 0,00001	0,0280 \pm 0,0001	0,0598 \pm 0,0004	0,0690 \pm 0,0001	0,0515 \pm 0,0003
DB_E2 (superfície)	216 \pm 1	11,0 \pm 0,1	0,267 \pm 0,001	< 0,000002	0,00820 \pm 0,00001	0,0315 \pm 0,0001	0,0623 \pm 0,0000	0,0553 \pm 0,0002
DB_E2 (2,0 m)	251 \pm 1	14,1 \pm 0,1	0,325 \pm 0,003	< 0,000002	< 0,000001	0,0375 \pm 0,0001	0,0534 \pm 0,0001	0,0233 \pm 0,0001
DB_E3 (superfície)	198 \pm 1	9,61 \pm 0,08	0,267 \pm 0,004	< 0,000002	< 0,000001	0,0315 \pm 0,0001	0,0569 \pm 0,0001	0,0553 \pm 0,0001
DB_E3 (3 m)	202 \pm 1	8,35 \pm 0,13	0,527 \pm 0,009	< 0,000002	< 0,000001	0,0227 \pm 0,0001	0,0518 \pm 0,0001	0,0199 \pm 0,0001
DB_E3 (9 m)	1175 \pm 19	1297 \pm 29	1,36 \pm 0,03	< 0,000002	< 0,000001	0,0509 \pm 0,0001	0,0604 \pm 0,0001	0,0699 \pm 0,0001
Faixa	198 – 1175	8,35 – 1297	0,267 – 1,36	<0,000002 –0,00278	<0,000001 –0,0280	0,0227 – 0,0598	0,0534 – 0,0690	0,0199 – 0,0699
CONAMA 357/2005	300	100	9,00	1,00	25,0	10,0	0,14	50,0

*Determinado por ICP OES. DB – Duas Bocas; E – Estação.

Com os dados das concentrações de elementos traço nas amostras de água superficial da Tabelas 33 e 34, foram gerados os gráficos das Figuras 62 e 63 para as três estações de coleta.

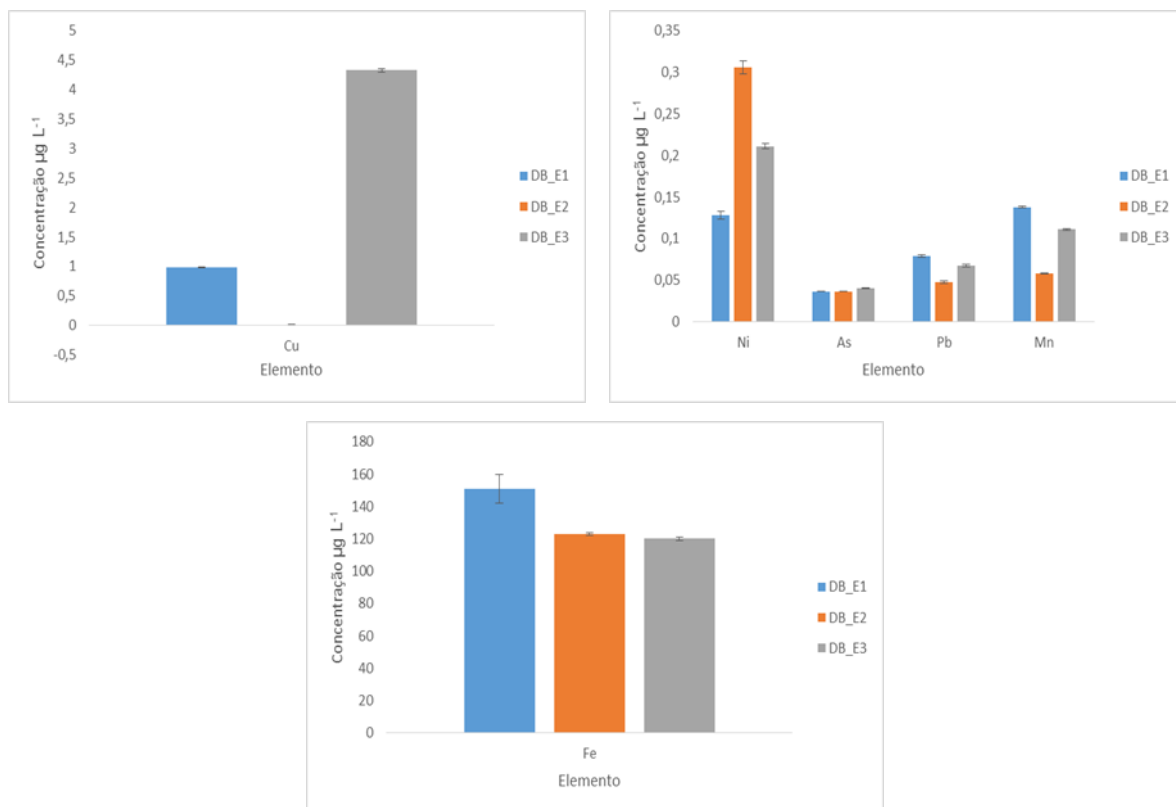


Figura 62 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Duas Bocas na primeira campanha (março/2016).

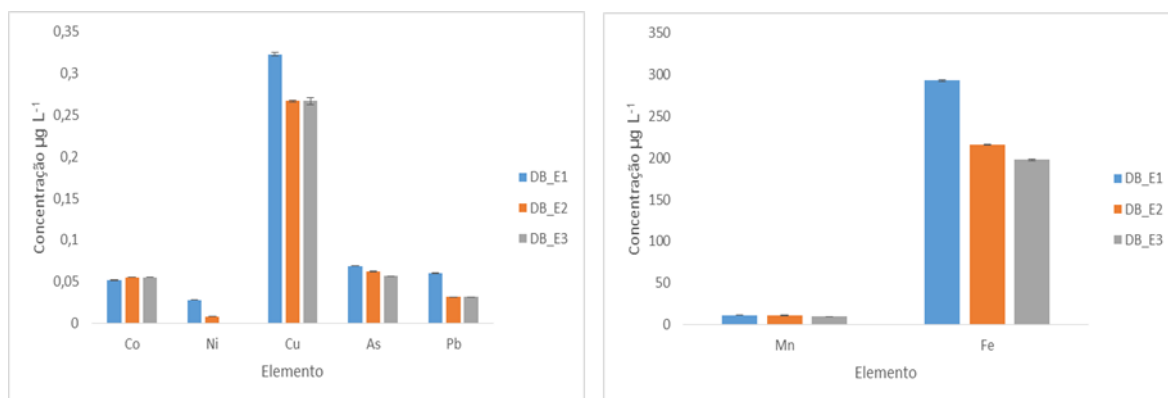


Figura 63 – Distribuição dos elementos traço, em água superficial, ao longo dos pontos de coleta na represa Duas Bocas na segunda campanha (novembro/2016).

De forma geral, maiores concentrações de elementos traço são observadas na primeira estação da represa Duas Bocas, local considerado com zona de rio, que recebe o aporte do córrego Pau Amarelo. Pode-se destacar como exceção Ni e Cu na primeira campanha, que pode ser devido a algum aporte sendo recebido após a primeira estação da represa.

De acordo com CONAMA 357/2005 o ponto DB_E3 (8 m) está com o valor de Fe acima do estabelecido, na primeira campanha. Já na segunda campanha os valores de Fe e Mn estão acima do permitido no ponto DB_E3 (9 m). Esses altos teores podem ser atribuídos a formação de algum aglomerado que não foi retido no papel de filtro no processo de filtração.

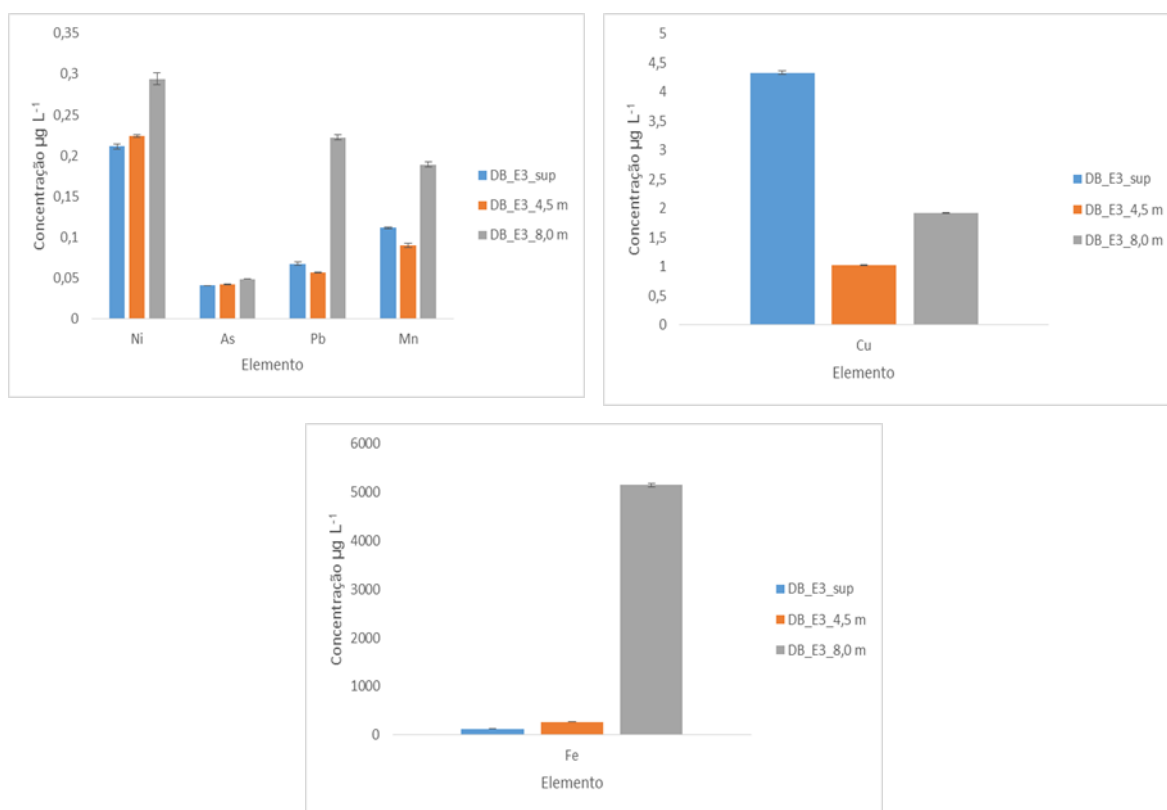


Figura 64 – Distribuição dos elementos traço de acordo com a profundidade na estação DB_E3 na represa Duas Bocas, na primeira campanha (março/2016).

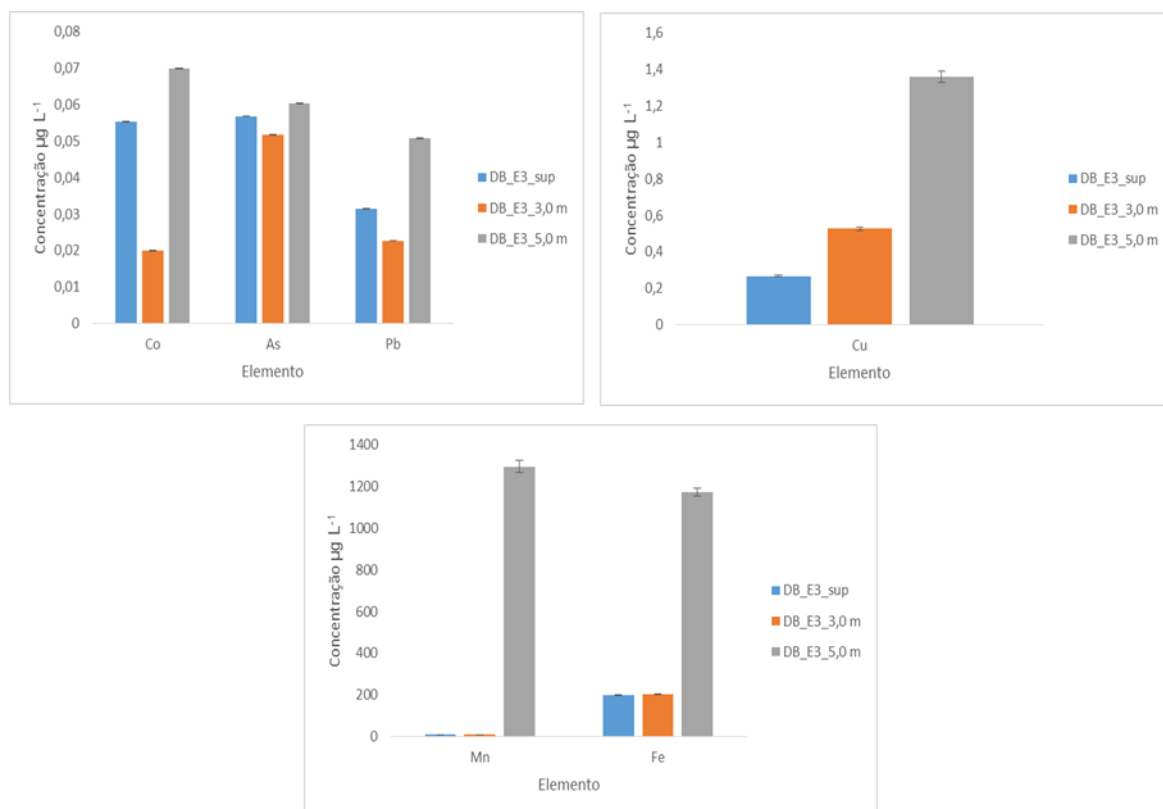


Figura 65 – Distribuição dos elementos traço de acordo com a profundidade na estação DB_E3 na represa Duas Bocas, segunda campanha (novembro/2016).

As Figuras 64 e 65 indicam que quanto maior a profundidade das amostras de água coletadas, maiores são as concentrações dos elementos traço, uma vez que a concentração de oxigênio dissolvido torna-se menor com o aumento da profundidade contribuindo assim para a migração de elementos traço do sedimento para a coluna de água (MORTIMER, 1971). Pode-se destacar como exceção o Cu, na primeira coleta, que pode ser atribuído a uma descarga na coluna d'água no ponto próximo a coleta das amostras, por conta de alguma atividade antrópica momentânea e/ou característica desta região.

6.3.2.2 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento superficial

As Tabelas 35 e 36, mostram as concentrações dos analitos de estudo: Fe, Mn, As, Pb, Cd, Cu, Ni e Co, em amostras de sedimento, coletadas nas campanhas de março e novembro, na represa de Duas Bocas.

Tabela 35 – Concentração dos elementos (mg kg⁻¹) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento da represa Duas Bocas coletadas na primeira campanha (março/2016).

Amostras	Analitos (mg kg ⁻¹)							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
DB_E1	36923 ± 510	191 ± 1	14,5 ± 0,6	0,00523 ± 0,00139	16,8 ± 0,7	21,8 ± 0,8	1,23 ± 0,05	7,05 ± 0,23
DB_E2	55403 ± 860	216 ± 6	18,4 ± 0,2	0,00861 ± 0,00021	19,6 ± 0,9	29,1 ± 0,1	1,53 ± 0,01	10,1 ± 0,1
DB_E3	37837 ± 410	130 ± 4	14,0 ± 0,4	0,00735 ± 0,00182	12,5 ± 0,9	28,4 ± 0,8	1,73 ± 0,03	6,16 ± 0,10
Faixa	36923 – 55403	130 – 216	14,0 – 18,4	0,00523 – 0,00861	12,5 – 19,6	21,8 – 29,1	1,23 – 1,73	6,16 – 10,1
TEL	----	----	35,7	0,60	18,0	35,0	5,90	----
PEL	----	----	197	3,50	34,9	91,3	17,0	----

*Determinado por ICP OES. DB – Duas Bocas; E – Estação.

Tabela 36 – Concentração dos elementos em (mg kg⁻¹) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento da represa Duas Bocas coletadas na segunda campanha (novembro/2016).

Amostras	Analitos (mg kg ⁻¹)							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
DB_E1	32048 ± 175	221 ± 1	16,7 ± 0,1	0,116 ± 0,002	10,5 ± 0,4	15,4 ± 0,2	1,02 ± 0,02	8,27 ± 0,03
DB_E2	50206 ± 84	158 ± 1	19,8 ± 0,4	0,0950 ± 0,0061	12,4 ± 0,1	19,1 ± 0,1	1,39 ± 0,02	10,4 ± 0,2
DB_E3	35062 ± 831	186 ± 3	16,0 ± 0,3	0,0933 ± 0,0013	8,08 ± 0,18	20,9 ± 0,3	2,02 ± 0,01	7,28 ± 0,07
Faixa	50206 – 35062	158 – 221	16,0 – 19,8	0,0933 – 0,116	8,08 – 12,4	15,4 – 20,9	1,02 – 2,02	7,28 – 10,4
TEL	----	----	35,7	0,60	18,0	35,0	5,90	----
PEL	----	----	197	3,50	34,9	91,3	17,0	----

*Determinado por ICP OES. DB – Duas Bocas; E – Estação.

Com os dados das Tabelas 35 e 36 foram gerados os gráficos das Figuras 66 e 67.

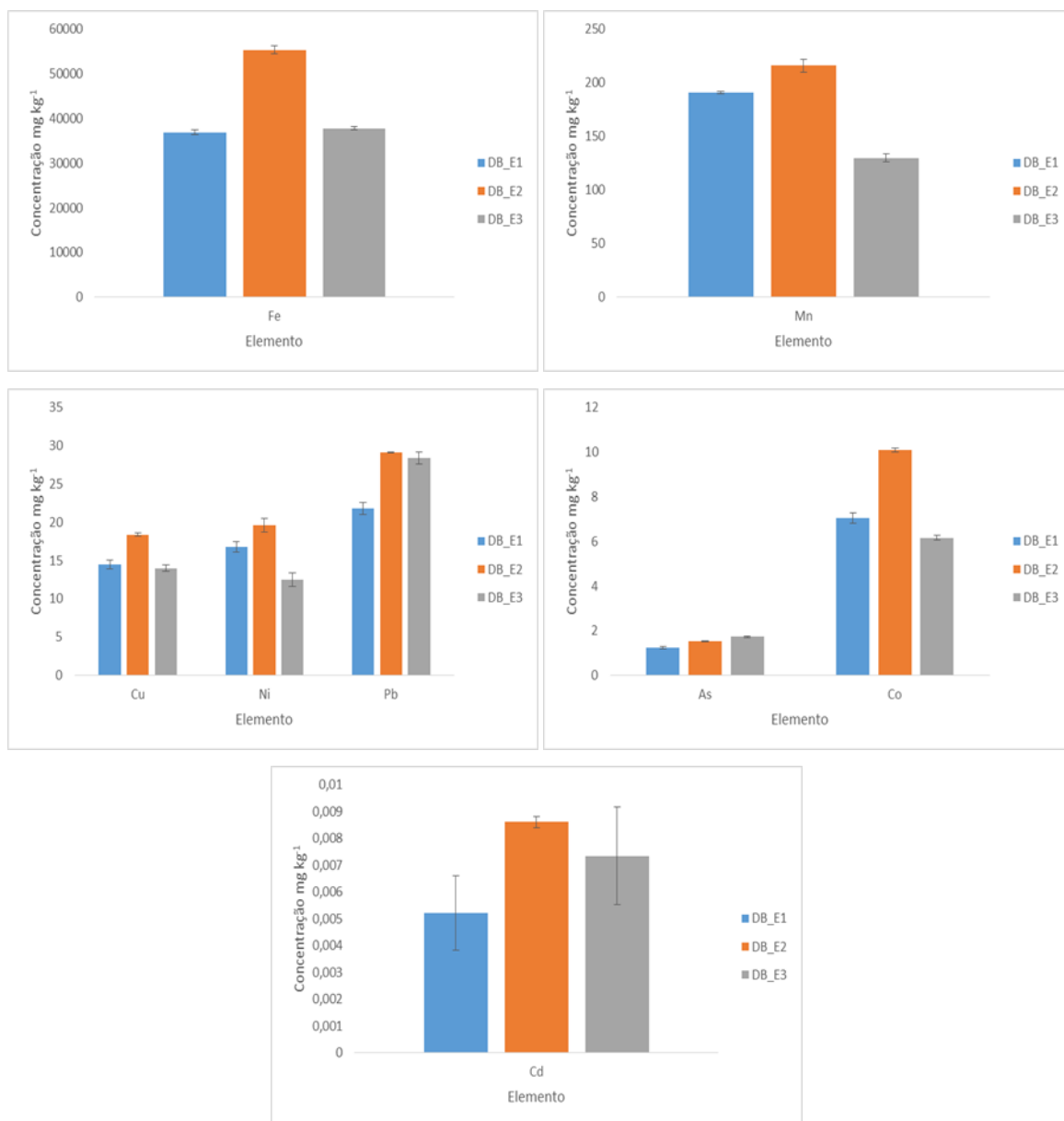


Figura 66 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Duas Bocas, primeira campanha (março/2016).

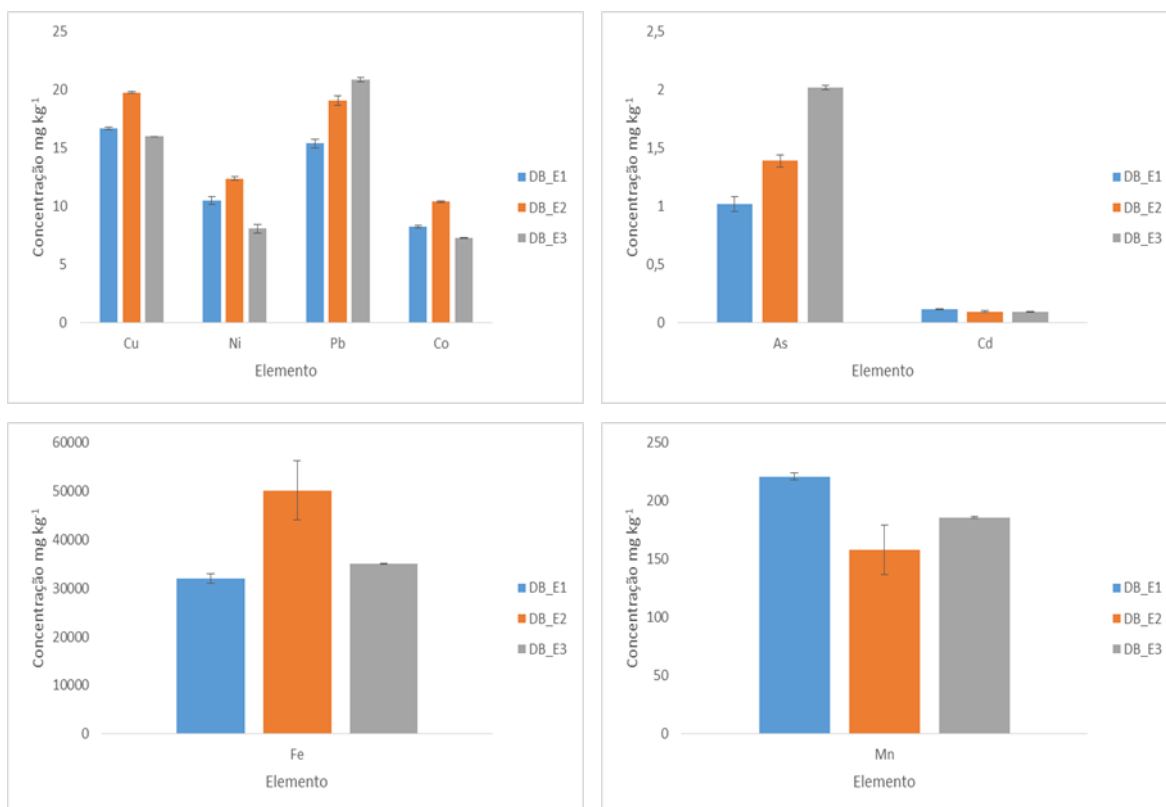


Figura 67 – Distribuição dos elementos traço nas amostras de sedimento na represa Duas Bocas, segunda campanha (novembro/2016).

De acordo com as Figuras 66 e 67 as maiores concentrações são observadas na segunda estação. Logo, pode-se concluir que maior sedimentação ocorre no meio da represa, na zona de transição. A primeira estação é caracterizada pela entrada de água na represa de Duas Bocas, local onde a água chega com fluxo mais intenso não favorecendo o processo de sedimentação. Já a terceira estação fica próxima ao ponto de captação de água da CESAN onde os pulsos gerados perturbam o sedimento deste local.

Na primeira campanha, o ponto DB_E2 encontra-se com o valor de Ni acima do valor de TEL estabelecido.

A comparação entre os dados de concentração média dos elementos traço em amostras de sedimento das represas em estudo, Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas, com outros estudos (Tabela 38), evidencia concentrações semelhantes ou menores que as apresentadas.

Ao comparar os dados desse estudo com os da represa Billings (São Paulo), observa-se altos teores de elementos traço para a represa Billings frente as represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas. Para Cu, por exemplo, a concentração é quase cem vezes superior e para Cd e As, em torno de dez vezes. Esses altos teores são consequência do grande nível de poluição do rio Tietê e seus afluentes que foram desviados com o intuito de aumentar a vazão da represa, controlar as enchentes e afastar os efluentes industriais gerado pelo crescimento da cidade. Entretanto, o grande crescimento da cidade de São Paulo aliado a falta de coleta e tratamento de esgoto, levaram a poluição no Tiete a elevados níveis, comprometendo assim a qualidade da água do reservatório Billings, conforme os dados da Tabela 38 (BOSTELMANN, 2006).

Em relação a represa Mangla, importante represa para o Paquistão, cercada por áreas urbanas, que sofre com a poluição oriunda dos resíduos municipais e de aves não tratados, industriais e agrícolas, foi verificado teores de Cd até cem vezes superiores ao presente estudo (SALEEM et al., 2017).

Com exceção do Fe, os elementos traço analisados para as represas desse estudo, tem uma concentração relativamente baixa, quando comparada a outras represas (Tabela 38).

Tabela 37 – Comparação entre as concentrações média dos elementos traço de sedimento de represa de diferentes trabalhos.

Reservatório	Localização	Elementos traço (mg kg ⁻¹)								Referência	Digestão por Microondas
		Fe	Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co		
Rio Bonito	ES – Brasil	72437	281	12,8	0,0483	8,88	18,7	2,80	4,58	Presente estudo	HNO ₃
Suíça	ES – Brasil	63907	606	16,8	0,0688	13,3	19,0	1,92	8,54	Presente estudo	HNO ₃
Duas Bocas	ES – Brasil	41247	184	16,6	0,0542	13,3	22,5	1,49	8,21	Presente estudo	HNO ₃
Billings	SP – Brasil	57861	311	1417	0,987	17,7	31,3	14,0	----	(BOSTELMANN, 2006)	HNO ₃ e HClO ₄
Juturnaiba	RJ – Brasil	34989	623	14,2	----	----	21,6	----	----	(SOUZA; WASSERMAN, 2015)	HNO ₃
Three Gorges	China	----	----	54,2	0,878	----	51	----	----	(BING et al., 2016)	HCl, HF, HNO ₃ e HClO ₄
Miyum	China	2890	----	----	0,0280	26,1	----	----	----	(WANG et al., 2017)	HCl, HF, HNO ₃ e HClO ₄
Danjiangkou	China	----	520	27,8	0,270	38,3	18,7	24,3	----	(SONG et al., 2017)	Não informado
Mangla	Paquistão	4452	404	28,5	5,19	44,2	49,9	----	34,4	(SALEEM et al., 2017)	HNO ₃ e HCl

6.3.2.3 – Determinação dos analitos nas amostras de sedimento do testemunho

A partir dos dados batimétricos da represa Duas Bocas, foi possível definir o local mais profundo, ou seja, local de maior deposição, para a coleta do testemunho. Um testemunho de 75 cm de comprimento foi coletado e fatiado em 26 partes laboratório. De cada fração de sedimento, foram: determinados os elementos traço Fe, Mn, Cu, Cd, Ni, Pb, As e Co (Tabela 38), realizado a datação (presente no gráfico da Figura 68), determinado o teor de matéria orgânica (Figura 69), a granulometria (Figura 72) e a difração de raio x (Figura 73).

Tabela 38 – Concentração dos elementos (mg kg⁻¹) e seus desvios padrão nas amostras de sedimento do testemunho da represa Duas Bocas.

Amostras	Analitos (mg kg ⁻¹)							
	*Fe	*Mn	Cu	Cd	Ni	Pb	As	Co
DB_1	19248 ± 190	168 ± 7	3,92 ± 0,09	0,0222 ± 0,0005	13,3 ± 0,6	4,45 ± 0,35	2,07 ± 0,25	1,52 ± 0,03
DB_2	15510 ± 789	148 ± 8	3,91 ± 0,04	0,0224 ± 0,0011	13,2 ± 0,1	5,34 ± 0,04	1,80 ± 0,13	1,48 ± 0,11
DB_3	22905 ± 1935	141 ± 10	3,92 ± 0,01	0,0237 ± 0,0010	13,2 ± 0,0	5,57 ± 0,01	1,84 ± 0,05	1,55 ± 0,06
DB_4	24160 ± 958	125 ± 1	3,67 ± 0,13	0,0213 ± 0,0010	12,5 ± 0,4	5,59 ± 0,05	1,88 ± 0,10	1,45 ± 0,01
DB_5	25868 ± 2237	110 ± 3	3,48 ± 0,09	0,0188 ± 0,0012	11,9 ± 0,3	5,70 ± 0,06	2,67 ± 0,03	1,25 ± 0,01
DB_6	32203 ± 1690	106 ± 1	3,98 ± 0,02	0,0172 ± 0,0004	13,1 ± 0,1	5,97 ± 0,16	2,98 ± 0,07	1,31 ± 0,02
DB_7	36266 ± 1575	99 ± 3	3,79 ± 0,10	0,0170 ± 0,0001	12,5 ± 0,3	6,33 ± 0,09	2,93 ± 0,03	1,39 ± 0,02
DB_8	36335 ± 669	105 ± 4	3,61 ± 0,09	0,0143 ± 0,0001	12,0 ± 0,3	6,22 ± 0,12	2,81 ± 0,06	1,27 ± 0,03
DB_9	32807 ± 1277	93 ± 3	3,55 ± 0,06	0,0138 ± 0,0004	11,8 ± 0,2	6,18 ± 0,08	2,74 ± 0,04	1,30 ± 0,03
DB_10	31494 ± 1598	91 ± 3	3,29 ± 0,12	0,0129 ± 0,0001	11,0 ± 0,4	6,18 ± 0,12	2,85 ± 0,00	1,33 ± 0,02
DB_11	26418 ± 411	87 ± 3	3,08 ± 0,14	0,00938 ± 0,00052	10,1 ± 0,8	6,08 ± 0,17	2,50 ± 0,08	1,27 ± 0,08
DB_12	25019 ± 312	82 ± 2	3,07 ± 0,15	0,00949 ± 0,00001	10,3 ± 0,5	6,30 ± 0,40	2,53 ± 0,15	1,31 ± 0,04
DB_13	23140 ± 447	82 ± 1	3,00 ± 0,06	0,0133 ± 0,0010	10,1 ± 0,2	6,39 ± 0,10	2,64 ± 0,01	1,55 ± 0,13
DB_14	22793 ± 271	85 ± 3	3,01 ± 0,22	0,0107 ± 0,0005	10,1 ± 0,7	6,36 ± 0,33	2,55 ± 0,10	1,44 ± 0,04
DB_15	27912 ± 1237	91 ± 2	2,96 ± 0,01	0,0120 ± 0,0000	9,90 ± 0,10	6,20 ± 0,04	2,66 ± 0,04	1,56 ± 0,01
DB_16	29251 ± 1005	104 ± 2	3,88 ± 0,02	0,00996 ± 0,00088	12,8 ± 0,1	5,76 ± 0,09	4,26 ± 0,06	1,32 ± 0,10
DB_17	33661 ± 796	96 ± 1	4,36 ± 0,26	0,0104 ± 0,0007	14,3 ± 0,8	5,91 ± 0,12	3,64 ± 0,05	1,59 ± 0,09
DB_18	35343 ± 725	67 ± 1	4,36 ± 0,05	0,00556 ± 0,00006	14,3 ± 0,1	6,06 ± 0,02	3,03 ± 0,08	1,31 ± 0,01
DB_19	32239 ± 172	61 ± 5	4,59 ± 0,25	0,00514 ± 0,00014	15,0 ± 0,8	5,65 ± 0,24	2,69 ± 0,13	1,23 ± 0,03
DB_20	29745 ± 434	61 ± 1	4,57 ± 0,31	0,00609 ± 0,00016	14,3 ± 2,0	5,35 ± 0,59	2,60 ± 0,20	1,08 ± 0,01
DB_21	26492 ± 1929	91 ± 3	4,55 ± 0,11	0,0137 ± 0,0010	14,9 ± 0,3	4,93 ± 0,02	2,65 ± 0,07	0,985 ± 0,040
DB_22	29404 ± 1169	139 ± 5	4,76 ± 0,23	0,0121 ± 0,0009	15,6 ± 0,7	5,18 ± 0,20	2,52 ± 0,12	1,36 ± 0,09
DB_23	27881 ± 198	54 ± 3	4,27 ± 0,06	0,00617 ± 0,00041	14,0 ± 0,2	4,70 ± 0,05	2,51 ± 0,02	0,938 ± 0,046
DB_24	26679 ± 1033	38 ± 2	4,68 ± 0,12	0,00386 ± 0,00015	15,3 ± 0,4	4,80 ± 0,04	2,52 ± 0,12	1,05 ± 0,04
DB_25	25449 ± 1601	23 ± 1	4,43 ± 0,12	0,00245 ± 0,00004	14,5 ± 0,4	4,73 ± 0,03	2,52 ± 0,10	1,05 ± 0,02
DB_26	21483 ± 1184	21 ± 1	4,99 ± 0,01	0,00717 ± 0,00068	16,3 ± 0,1	4,74 ± 0,04	2,56 ± 0,02	1,06 ± 0,01
Faixa	15510 – 36266	21 – 168	2,96 – 4,99	0,0237 – 0,00245	9,90 – 16,3	4,45 – 6,39	1,80 – 4,26	0,938 – 1,56

*Determinado por ICP OES. DB – Duas Bocas.

Diferente das represas Rio Bonito e Suíça, a taxa de sedimentação da represa Duas Bocas encontrada foi de $0,22 \text{ cm ano}^{-1}$ (modelo CIC), bem menor que as demais represas. Isso está associado ao fato de que esta represa está localizada dentro de uma área de reserva o que faz com que o processo de sedimentação seja mais lento, uma vez que a cobertura vegetal presente no local favorece carreamento de partículas finas que no processo de sedimentação são depositadas mais lentamente (SARI; POLETO; CASTRO, 2013). A estimativa da idade média das amostras (datação) da represa Suíça foi calculada a partir do valor da taxa de sedimentação que forneceu um valor em anos de 1854. Esse valor indica que o testemunho para a represa Duas Bocas engloba um período muito anterior a construção da represa. Os valores das datas estimadas encontram-se nos gráficos da Figura 68.

Apesar da Tabela 38 conter as concentrações dos elementos traço das 26 fatias do testemunho da represa Duas Bocas, não foi possível fazer a datação para todas as fatias uma vez que o nuclídeo utilizado (^{210}Pb) apresenta uma limitação podendo retornar a uma escala de tempo de 100 anos (FORTE, 1996; JOSHI; SHUKLA, 1991). Logo, para as análises a seguir, foram utilizados o mesmo número de amostras para o qual foi possível fazer a datação.

A partir dos dados da Tabela 38 foi possível plotar os valores nos gráficos da Figura 68, onde a linha em verde (Represa) representa o ano de inauguração da represa Duas Bocas e a linha em vermelho (TEL) estabelece o valor máximo de TEL pela legislação canadense. O valor de TEL não é estabelecido para Mn e Co. Nenhum dos elementos analisados neste estudo estão acima do valor de TEL.

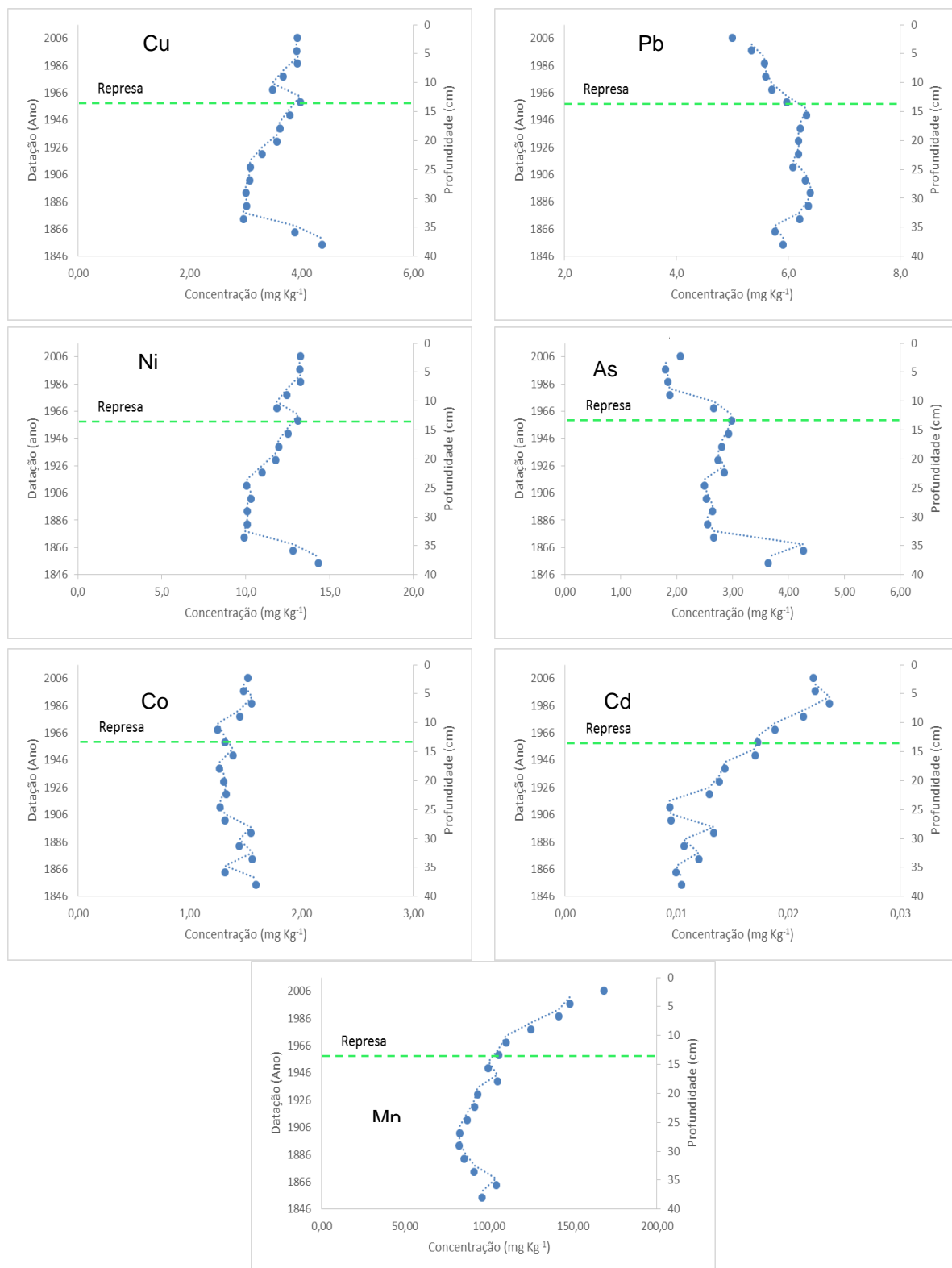


Figura 68 – Valores de concentração para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn (mg kg⁻¹) do testemunho da represa Duas Bocas.

Para cobre (Figura 68) observa-se que as maiores concentrações estão na base do testemunho, entre os anos de 1854 – 1864, período em que Dom Pedro II fez doações de terras próximas a margem de rios, chamadas de Sesmarias, para a agricultura e pecuária de diversas famílias, levando ao desmatamento no local (Figura 71). Dois crescimentos são observados nesse gráfico sendo o primeiro 1873 a 1954, antes da inauguração da represa e o segundo 1962 a 2006, após a inauguração da represa.

O gráfico da Figura 68 mostra que o chumbo apresenta uma homogeneidade nas concentrações da base do testemunho até a linha verde (início das operações da represa). Após a inauguração da represa, observa-se uma pequena redução nas concentrações de chumbo.

Pela Figura 68 observa-se para o níquel que maiores concentrações estão na base do testemunho na profundidade 32 – 34 cm, que equivale aos anos 1854 – 1864, período de doação das Sesmarias (Figura 71). É possível notar um pequeno crescimento entre as profundidades de 12 a 30 cm e uma redução após a construção e inauguração da represa de Duas Bocas em 1954. Após a inauguração da represa, ocorre um pequeno crescimento até o topo do testemunho.

Para o arsênio (Figura 68) é possível observar que as maiores concentrações estão na base do testemunho na profundidade 32 – 34 cm, que equivale aos anos 1854 – 1864, período de doação das Sesmarias (Figura 71). Entre 1873 e 1959 nota-se uma homogeneidade nas concentrações e a partir da inauguração da represa (1954) ocorre um decréscimo na concentração de arsênio.

Para o cobalto (Figura 68) nota-se uma homogeneidade ao longo de todo o testemunho. Um aumento na concentração é observado após a inauguração da represa.

O gráfico da Figura 68 mostra que o cádmio apresenta as menores concentrações na base do testemunho e que ao longo dos anos ocorre um aumento. Esse aumento é mais acentuado na profundidade de 20 cm, ano de 1921, após a inauguração da represa de Pau Amarelo (Figura 71).

Para manganês (Figura 68) nota-se um crescimento na concentração ao longo de todo o testemunho. A maior concentração está no topo do testemunho na profundidade de 2 cm.

As amostras de sedimento do testemunho da represa Duas Bocas foram analisadas para matéria orgânica (Figura 69). A partir do gráfico é possível notar uma homogeneidade no testemunho antes da inauguração da represa. Após a inauguração da represa, destaca-se as contribuições entre as profundidades de 2 cm a 8 cm. Entre as represas, os maiores teores de matéria orgânica são encontrados na represa Duas Bocas, uma vez que ela se localiza em uma área rodeada por floresta. Os teores de matéria orgânica mais elevado na superfície do testemunho podem ser atribuídos ao fato de que com a formação da represa a contribuição de matéria alóctone fica retida na represa. Além da mata nativa que rodeia a represa, o córrego de Pau Amarelo, principal contribuinte da represa Duas Bocas, também é responsável pelo transporte de matéria orgânica, uma vez que o curso deste córrego é rodeado por mata nativa. Quando neste mesmo local havia o rio, o alto fluxo d'água não favorecia o acúmulo de matéria orgânica no local, mas sim o seu transporte ao longo do curso.

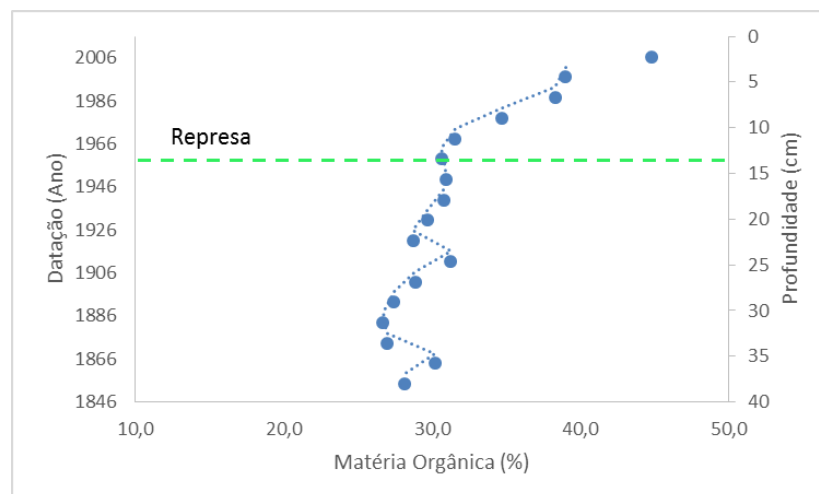


Figura 69 – Teor de matéria orgânica (%) para o testemunho da represa Duas Bocas.

Após a inauguração da represa Duas Bocas, é possível observar (Figura 70) um aumento no fator de enriquecimento para todos os elementos com o passar dos anos. Atualmente a represa está situada em uma área de preservação ambiental. No entanto, este cenário era bem diferente há alguns anos atrás. Com a doação de terras (sesmarias) realizada por Dom Pedro II em 1854, a área começou a ser desmatada para a agricultura e pecuária. Este cenário perdurou por longos anos. No trabalho de James (2016) é possível observar o mapa das classes de uso e cobertura da terra dos

anos de 1970 (Figura 72) e de 2008 (Figura 73) da bacia hidrográfica do rio Duas Bocas. No mapa do ano de 1970, cinco anos após a criação da reserva florestal de Duas Bocas, é possível notar a área desmatada que ainda estava presente na bacia hidrográfica do rio Duas Bocas. Com o passar dos anos, observa-se pelo mapa do ano de 2008 (Figura 73), uma redução da área desmatada pelo aumento da área florestada.

Apesar da represa está inserida em uma área de proteção ambiental, o processo de desmatamento, iniciado em 1854, ainda traz efeitos para o local. Pelos gráficos de enriquecimento (Figura 70), é nítido o acúmulo de elementos traço após a construção da represa. Os solos se apresentam como dreno para contaminantes e tampões naturais que controlam o transporte de elementos químicos para a hidrosfera e biota (GUILHERME et al., 2005). Além disso, as chuvas provocam um processo de erosão levando a um arraste do solo até os cursos fluviais. Logo, esse solo, rico em elementos traço, originados do impacto causado pela agricultura, é arrastado até os córregos da região, que desembocam na represa Duas Bocas, local onde ocorre o processo de sedimentação desses elementos traço. Segundo os estudos de Mari Lucia (2005), a alteração do teor natural de elementos traço nos solos por meio da aplicação de fertilizantes tende a ser observada mesmo após décadas. A utilização de fertilizantes minerais e orgânicos, calcários e pesticidas na agricultura é uma fonte de elementos traço para os solos (MONTEIRO; SÁB; NETO, 2017). O uso de fertilizantes provenientes de rochas fosfatadas contribui para a introdução de Cd, Cu, Ni e Pb (CAMPOS et al., 2005); os nitrogenados e calcário afetam os teores de Cu e Pb; e os pesticidas contribuem para a introdução de As e Cu (GUILHERME et al., 2005).

Os gráficos para os elementos cobre, níquel e manganês (Figura 70) são similares. Neles nota-se uma grande homogeneidade no fator de enriquecimento ao longo dos anos e um aumento a partir da criação da represa Duas Bocas.

Pela Figura 70, observa-se para o chumbo um aumento no fator de enriquecimento entre as profundidades de 28 e 34 cm, entre os anos de 1854 e 1883, período de desmatamento para a utilização do solo na agricultura e pecuária (Figura 71). A partir de 28 cm até a inauguração da represa, nota-se uma homogeneidade no

testemunho. Um aumento acentuado no fator de enriquecimento é observado após a criação da represa.

Para o arsênio (Figura 70), é possível notar um maior enriquecimento no ano de 1864, período de utilização do solo para a agricultura e pecuária. A partir de 1864, que equivale a profundidade de 32 cm, uma homogeneidade é notada até a inauguração da represa Duas Bocas, em 1954. Após a inauguração da represa, ocorre um aumento no fator de enriquecimento.

No gráfico para o cobalto (Figura 70), observa-se um aumento no fator de enriquecimento entre as profundidades de 26 e 34 cm, que equivale aos anos de 1892 a 1854, período onde o solo era utilizado para agricultura e pecuária. Um segundo aumento é observado após a inauguração da represa, em 1954.

Para o cádmio, é possível observar (Figura 70) uma contribuição no enriquecimento da base do testemunho até a profundidade de 26 cm, ano de 1892. Um segundo aumento é observado a partir da inauguração da represa, em 1954, refletindo valores acima do estabelecido pelas normas utilizadas nesse estudo. Esse aumento pode estar associado ao uso de fertilizantes no solo, no período em que o solo da região era utilizado para este fim. Segundo os estudos de Mari Lucia (2005), fertilizantes provenientes de rochas fosfatadas são as maiores fontes de contaminação de Cd em solos agrícolas.

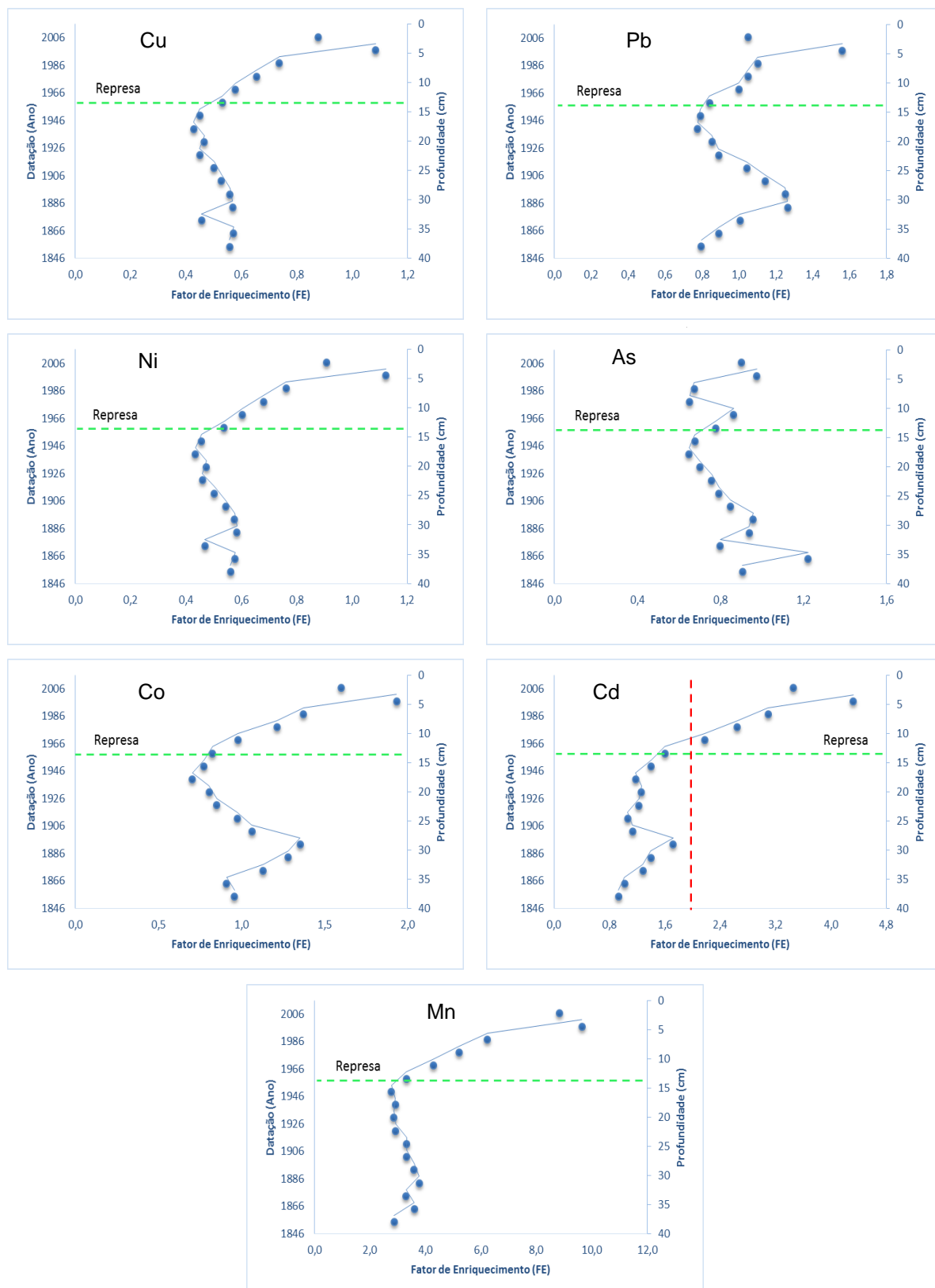


Figura 70 – Fator de Enriquecimento para Cu, Pb, Ni, As, Co, Cd e Mn do testemunho da represa Duas Bocas.

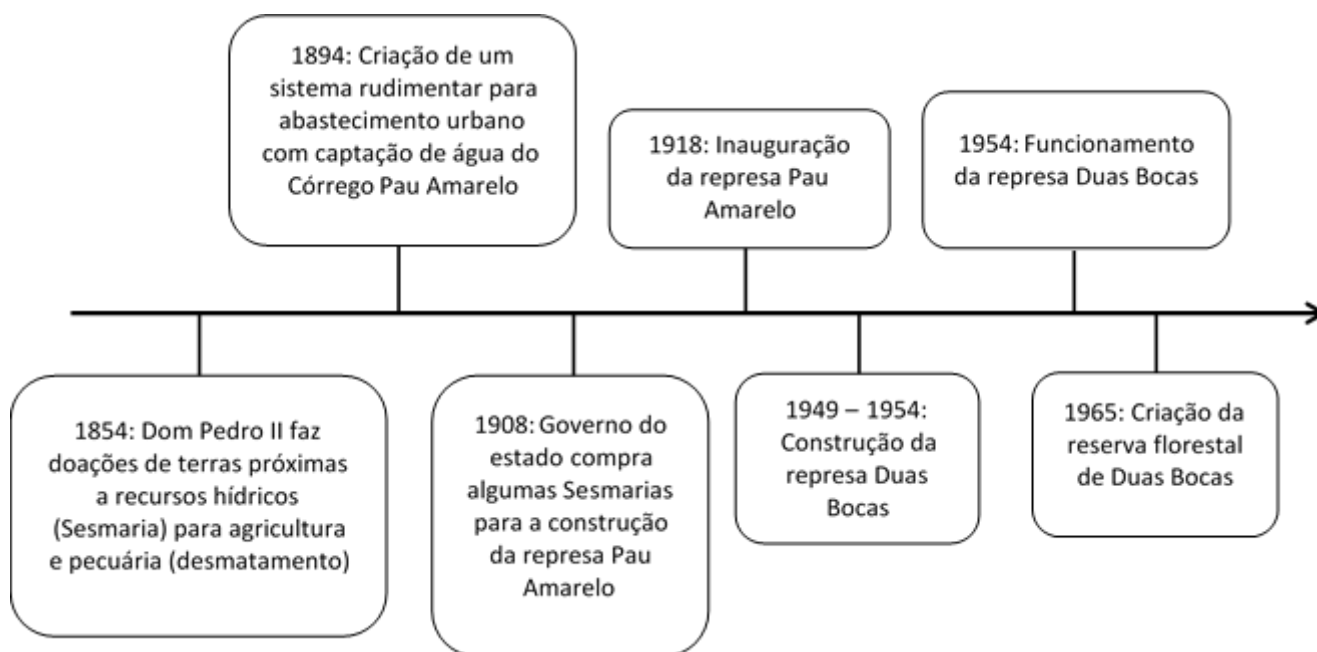


Figura 71 – Linha do tempo da reserva florestal de Duas Bocas (NOVELLI, 2010; LEONARDO; OBERDAN; LUCIANA, 2012).

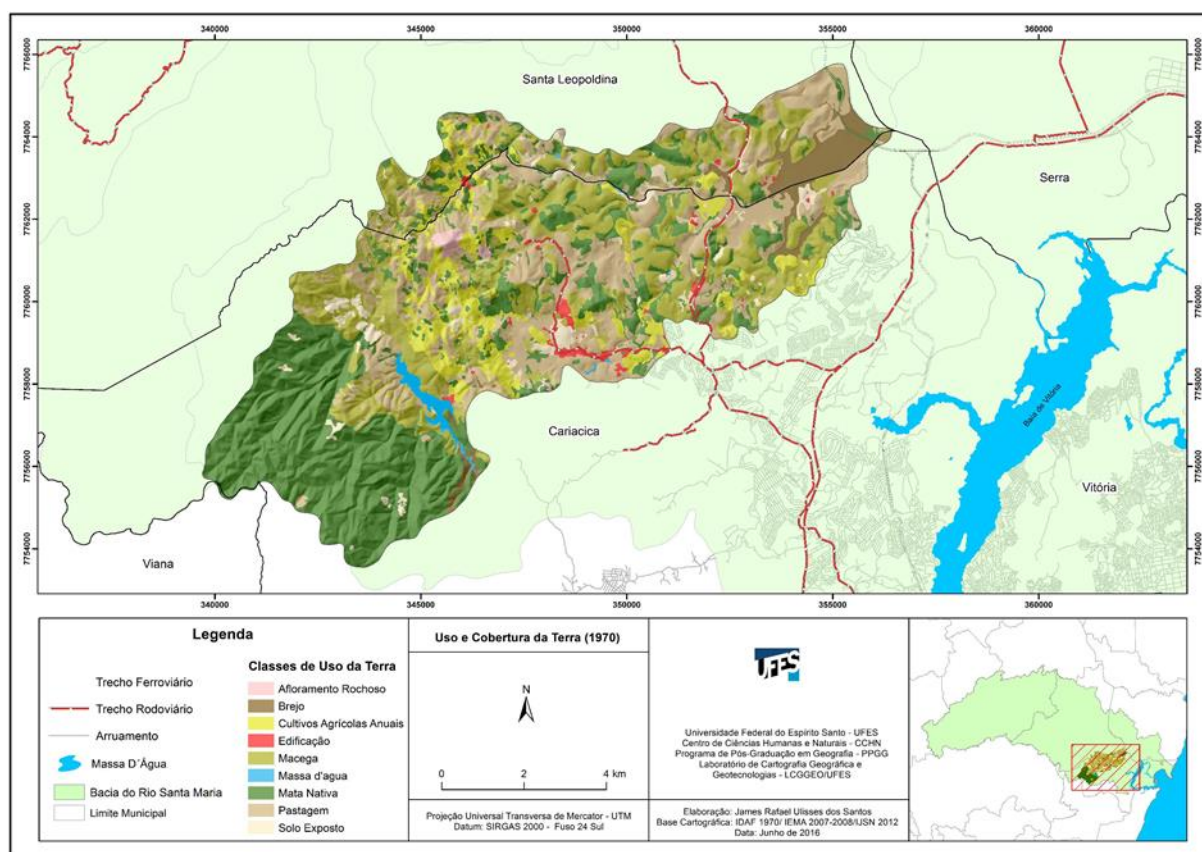


Figura 72 – Mapa das classes de uso e cobertura da terra do ano de 1970 da bacia hidrográfica do rio Duas Bocas (SANTOS, 2016).

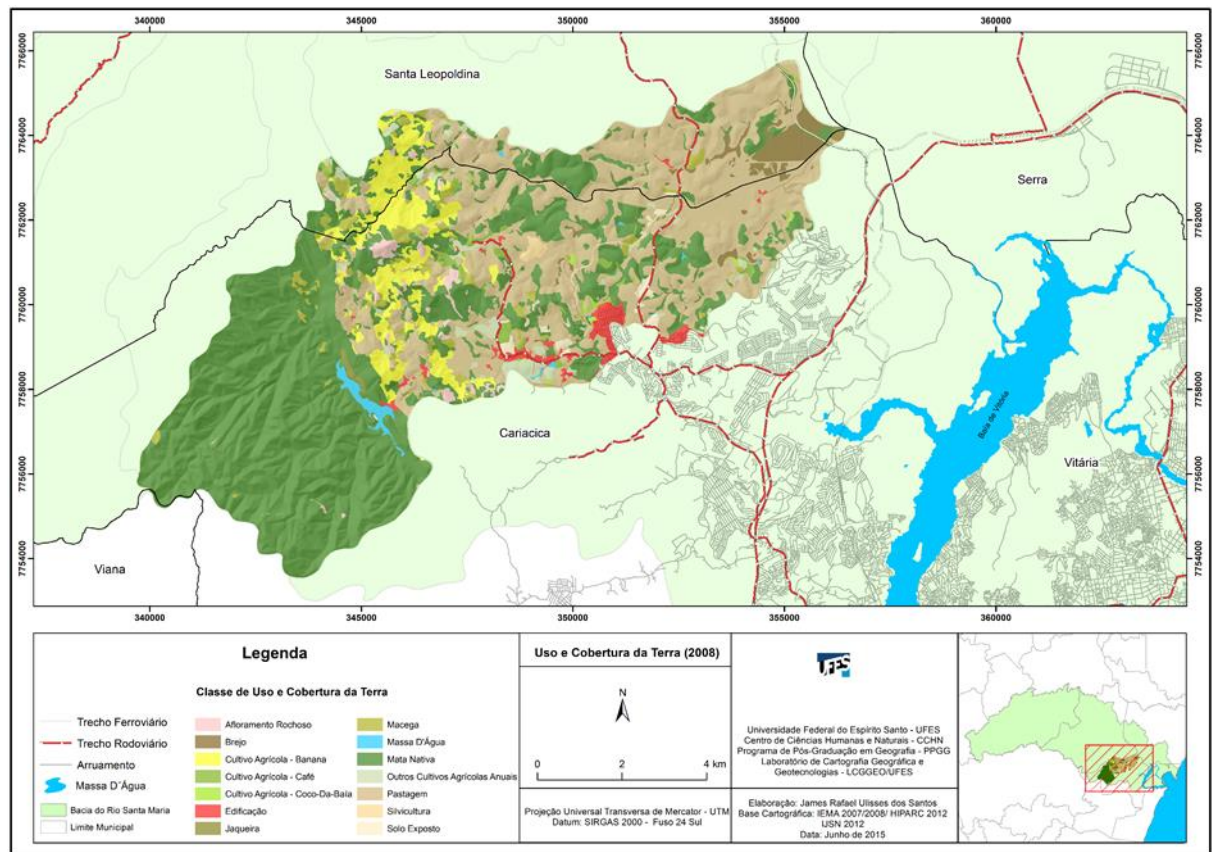


Figura 73 – Mapa das classes de uso e cobertura da terra do ano de 2008 da bacia hidrográfica do rio Duas Bocas (SANTOS, 2016).

Pelo gráfico de granulometria (Figura 74) é possível avaliar a predominância de argila nas amostras de sedimento do testemunho da represa Duas Bocas. Entre as represas, Duas Bocas foi a que apresentou maiores teores de argila. Altos teores de argila favorecem a troca catiônica, levando a uma diminuição na mobilidade dos íons (GUILHERME et al., 2005). Nesse local os teores sofrem uma variação de 0,4% a 5,4% para areia, de 24,2% a 53,9% para silte e 47,1% a 75,4% para argila. Essas características sedimentológicas da represa Duas Bocas representam que o material predominantemente transportado e depositado é argila.

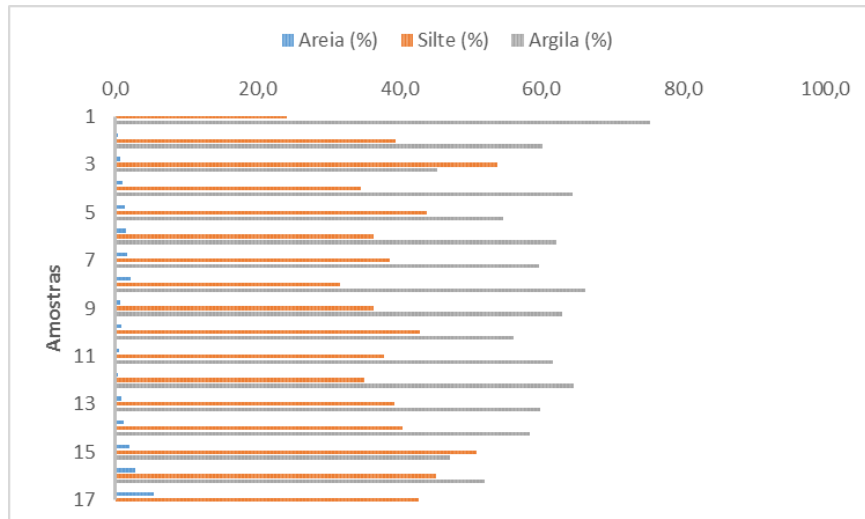


Figura 74 – Granulometria das amostras do testemunho da represa Duas Bocas.

Nas frações finas (silte e argila) das amostras do testemunho da represa Duas Bocas, foi realizada a difração de raios x (Figura 75). Os difratogramas da Figura 75 apontam para um mesmo processo de sedimentação ao longo dos anos, onde a contribuição mineral é a mesma. Nesses difratogramas nota-se a presença dos minerais: caulinita, gibbsita, goethita, quartzo e plagioclásio, provenientes de fontes alóctones.

Os minerais como caulinita, goethita e gibbsita apresentam a capacidade de reter elementos traços, diminuindo assim sua mobilidade e disponibilidade no meio. (SOBRINHO et al., 1998; PEDROTTI et al., 2003; PIRES, 2004; GUILHERME et al., 2005; BURAK, 2008; CORREA et al., 2008; ALLOWAY; TREVORS, 2012; MONTEIRO; SÁB; NETO, 2017; RATH et al., 2017).

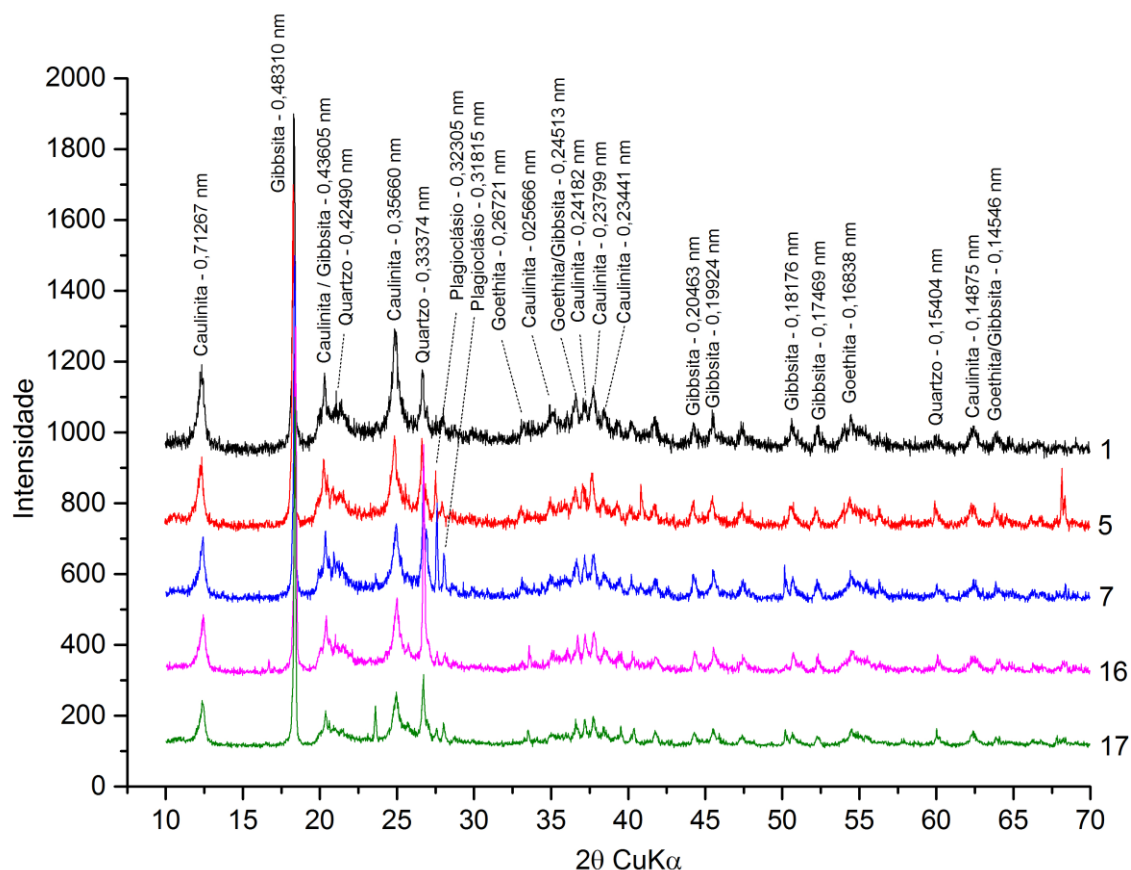


Figura 75 – Difratoograma das frações argila e silte das amostras do testemunho da represa Duas Bocas.

Segundo os estudos de Santos (2016), a bacia hidrográfica do rio Duas Bocas apresenta a seguinte classe de solos: cambissolo háplico, gleissolo, latossolo vermelho-amarelo, latossolo vermelho-amarelo/argissolos e neossolos litólicos (Figura 76), sendo o cambissolo o solo predominante na área onde a represa Duas Bocas está localizada. Nesse solo é possível encontrar os minerais: caulinita, gibbsita, goethita, quartzo e plagioclásio, encontrados na represa em estudo.

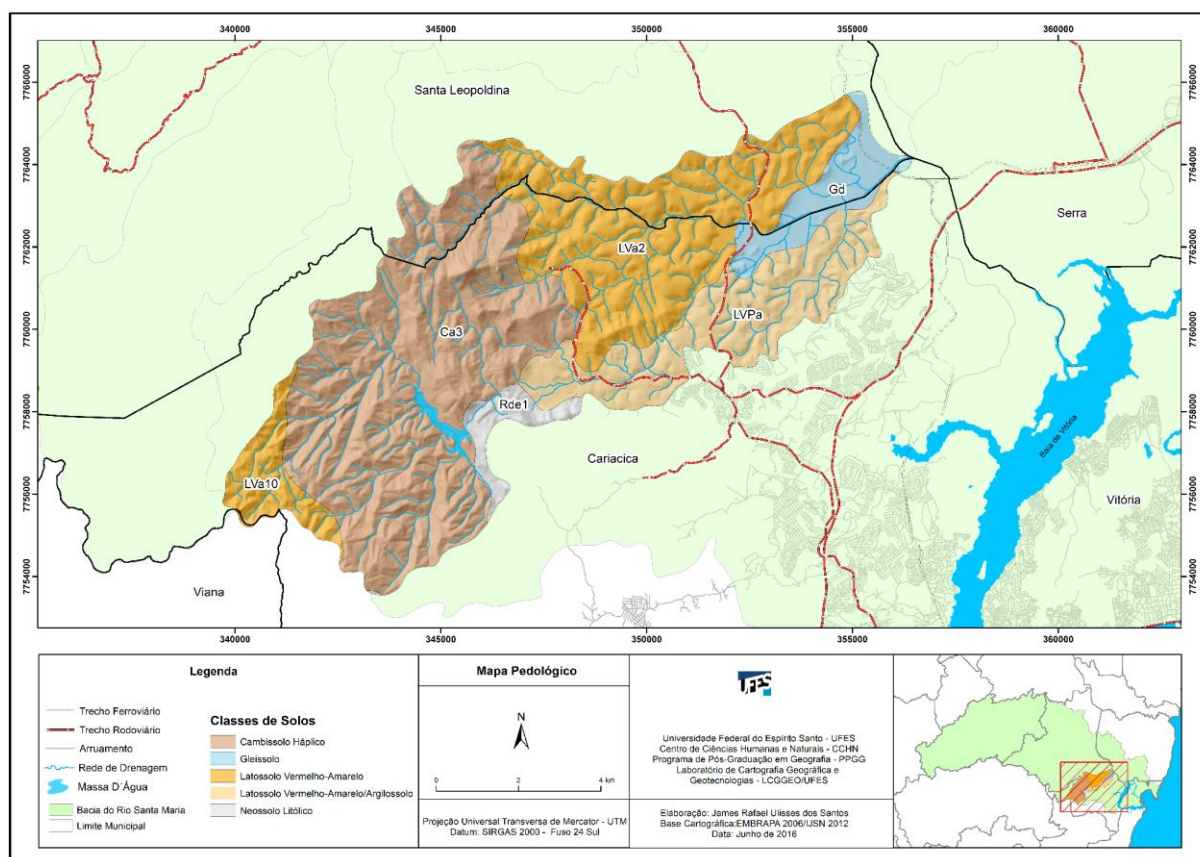


Figura 76 – Mapa das classes de solos da bacia hidrográfica do rio Duas Bocas (SANTOS, 2016).

Os parâmetros de poluição, Índice do grau de poluição (PLI) e Índice de risco ecológico (RI), auxiliaram na avaliação da qualidade dos sedimentos em relação à contaminação por elementos traço. Assim como o aumento na deposição ao longo dos anos e o reflexo ao meio ambiente.

A partir da Figura 77, a seguir, nota-se que o valor de PLI está um pouco acima de 1, indicando que o local sofreu com a contribuição antrópica ocasionada pelo desmatamento para a agricultura e pecuária, com início em 1854, e que ainda traz os seus efeitos nos dias atuais.

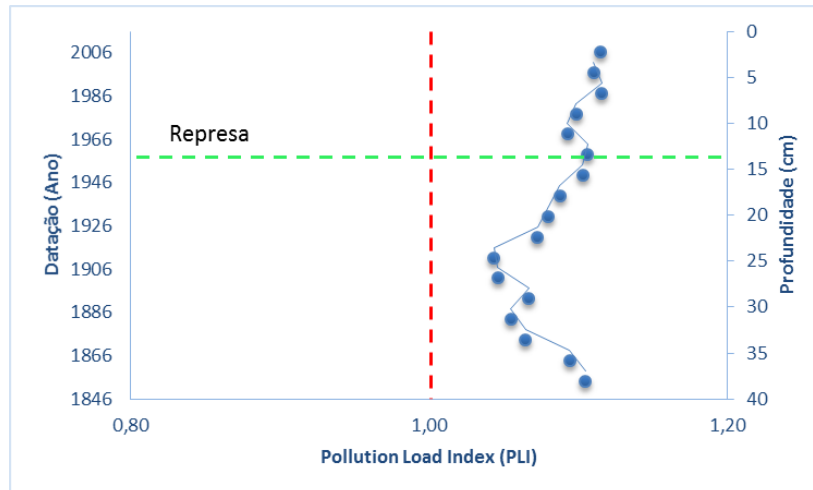


Figura 77 – Pollution Load Index (PLI) para o testemunho da represa Duas Bocas.

Pelos valores de RI (Figura 78) é possível notar um aumento que teve início antes da inauguração da represa, a partir da profundidade de 20 cm até a superfície do testemunho. Apesar desse aumento, eles refletem que o sedimento da região não oferece risco ambiental.

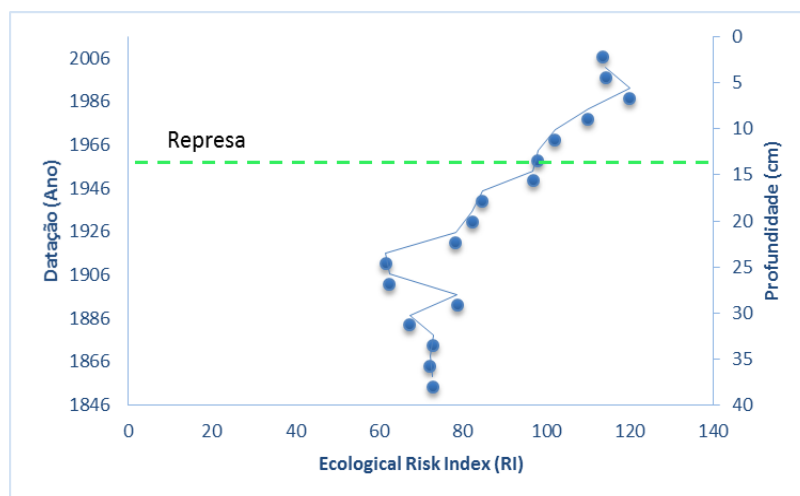


Figura 78 – Ecological Risk Index (RI) para o testemunho da represa Duas Bocas.

Apesar dos valores de PLI indicar que o local possui uma interferência, contribuição de elementos por via antrópica, eles não se encontram em um nível que cause uma perturbação, interferência na cadeia alimentar da represa Duas Bocas.

A análise de Spearman (Tabela 39) foi utilizada para verificar as correlações existentes entre os elementos traço e entre os elementos e as frações argila, silte e areia e o teor de matéria orgânica no testemunho da represa Duas Bocas.

Tabela 39 – Correlação de Sperman para os elementos traço nas amostras de sedimento do testemunho da represa Duas Bocas.

	Cu	Pb	Ni	As	Co	Cd	Mn	Fe	Arg.	Silte	Areia	M.Org.
Cu	1,000											
Pb	-0,675**	1,000										
Ni	0,973**	-0,720**	1,000									
As	0,152	0,329	0,054	1,000								
Co	0,222	-0,211	0,319	-0,263	1,000							
Cd	0,487*	-0,567*	0,551	-0,395	0,254	1,000						
Mn	0,755**	-0,850**	0,800**	-0,230	0,151	0,828**	1,000					
Fe	0,120	0,353	0,006	0,824**	-0,411	-0,326	-0,191	1,000				
Arg.	0,940	0,026	0,829	-0,245	-0,270	0,181	0,110	0,673	1,000			
Silte	-0,108	-0,058	-0,093	0,159	0,489	-0,172	-0,105	-0,064	0,971**	1,000		
Areia	0,118	0,242	0,055	-0,775**	-0,050	-0,267	-0,083	-0,667**	-0,441	0,311	1,000	
M.Org.	0,554*	-0,760**	0,593*	-0,478	-0,053	0,708**	0,838**	-0,299	0,316	-0,282	-0,419	1,000

*A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades). **A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades). Arg. – Argila; M.Org. – Matéria Orgânica.

Os resultados obtidos na Tabela 39 evidenciam que o comportamento dos elementos traço no sedimento é influenciado por interações entre os próprios elementos e também entre eles e os teores de argila, silte e matéria orgânica (o mesmo foi observado para as represas Rio Bonito e Suíça). Pode-se destacar, entre as correlações observadas, a correlação positiva entre: a fração argila e os elementos Cu, Ni e Fe; a fração silte e Co e a ausência de correlação positiva entre os elementos traço e a fração areia. Também é possível observar a correlação positiva entre o teor de matéria orgânica e Cu, Ni, Cd e Mn. Entre os elementos destaca-se a correlação positiva entre o Fe e Mn, que compõe os principais minerais adsorventes da fase sólida do solo, com os elementos Cu, Ni, As e Cd e para os demais elementos a correlação positiva: Cu com Ni e Cd e Ni com Cd.

6.4 – Análise quimiométrica das amostras de água e sedimento, superficial e do testemunho, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

6.4.1 – Introdução

A quimiometria é uma ciência que emprega métodos matemáticos e estatísticos para planejar ou selecionar experimentos de maneira otimizada e extrair o máximo de informação química a partir da análise dos dados multivariados (FERREIRA et al., 1999).

Os métodos quimiométricos utilizados para identificar as semelhanças e diferenças entre as amostras são divididos em: métodos supervisionados e não supervisionados.

Nos métodos supervisionados cada amostra analisada é originada de uma classe preestabelecida. Já os métodos não supervisionados, não fazem uso dessa informação, logo não necessitam de nenhum tipo de conhecimento prévio a respeito da classificação das amostras (FERREIRA, 2015).

Os métodos não supervisionados, também chamados de análise exploratória, são os mais utilizados e foram aplicados nesse trabalho, uma vez que as similaridades e diferenças entre as amostras não pode ser facilmente identificadas por uma inspeção visual. Como métodos de análise exploratória temos: a Análise de Componentes Principais (PCA) e a Análise de Agrupamentos por Métodos Hierárquicos (HCA).

Os métodos PCA e HCA são facilmente interpretados por meio de visualização de gráficos bi ou tridimensionais de todo o conjunto de dados, mesmo quando o número de amostras e variáveis é grande e complexo (CORREIA; FERREIRA, 2007).

A PCA é um método utilizado para reduzir a dimensão do conjunto de dados original sem afetar as relações entre as amostras. A redução é gerada pelo estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, organizadas em ordem crescente de importância, denominadas componentes principais (PCs). Os gráficos que são gerados representam as amostras em um sistema cartesiano apresentando as PCs como eixos (CORREIA; FERREIRA, 2007; FERREIRA, 2015).

A HCA agrupa as amostras em classes, baseado na similaridade dos membros de uma mesma classe e nas diferenças entre os membros de classes distintas. Os

resultados gerados são apresentados por meio de uma árvore hierárquica, chamada de dendograma, que é um gráfico bidimensional que independe do número de variáveis do conjunto de dados (CORREIA; FERREIRA, 2007; FERREIRA, 2015).

6.4.2 – Resultados e Discussão

6.4.2.1 – Amostras de água

A partir dos dados de concentração dos elementos traço para as amostras de água, nas duas campanhas (seco e chuvoso), das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas, foram realizados os cálculos para a PCA a fim de estabelecer a relação entre essas represas (Figura 79 e 80).

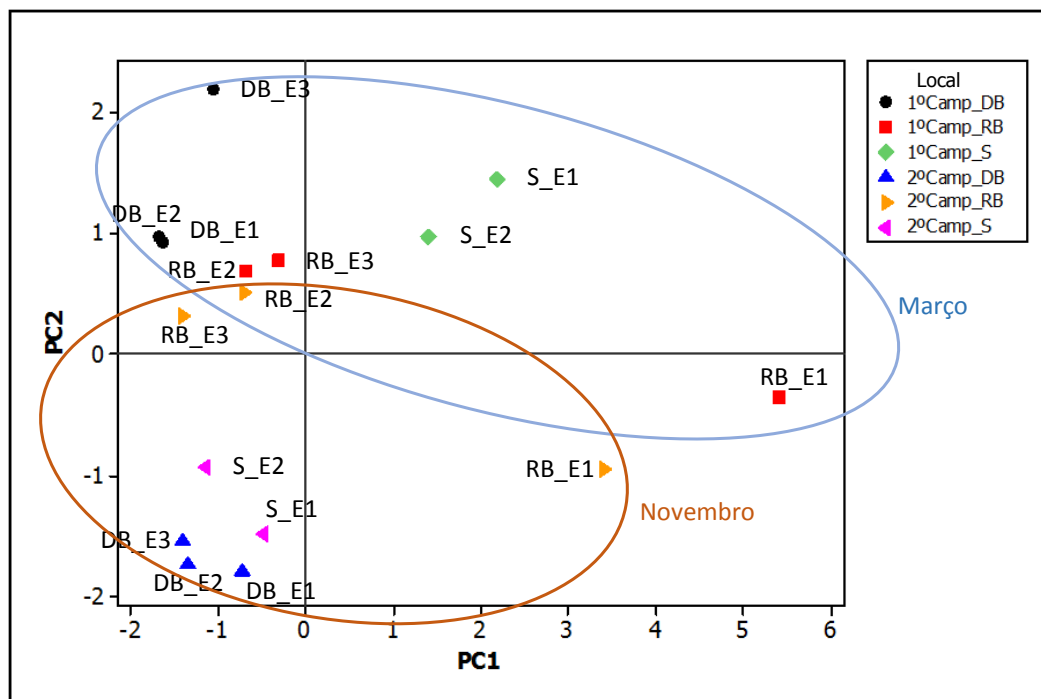


Figura 79 – Agrupamento dos pontos de coleta utilizando PCA das concentrações de Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de água, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

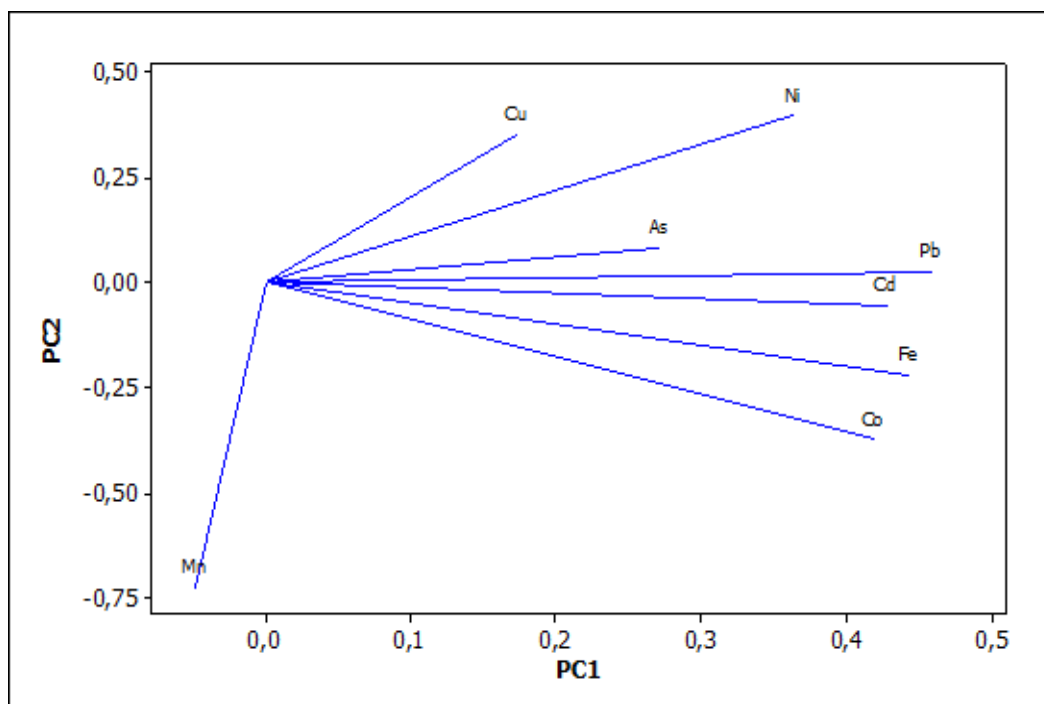


Figura 80 – Contribuição dos elementos Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de água, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

Pela PCA é possível observar uma separação nítida entre as campanhas, onde o Mn é o grande contribuinte. Além disso, nota-se que a primeira estação da represa Rio Bonito tem um comportamento bem diferente dos demais pontos. A primeira estação dessa represa recebe todo o aporte do rio Santa Maria da Vitória que vem carregado com uma grande quantidade de matéria orgânica, uma vez que o CSL fica a montante dessa represa.

Pela PCA, pode-se destacar também os pontos da represa Suíça, na primeira campanha, com um comportamento diferenciado frente aos demais pontos estudados. Nessa represa é grande o aporte proveniente de atividades como avicultura. Possivelmente os rejeitos recebidos em março, primeira campanha, foram mais pronunciados frente a segunda campanha, realizada nesta represa, e frente aos demais pontos de estudo.

A fim de estabelecer uma relação entre os pontos estudados das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas, foi realizada uma análise de Cluster a qual gerou o dendograma da Figura 81, a seguir.

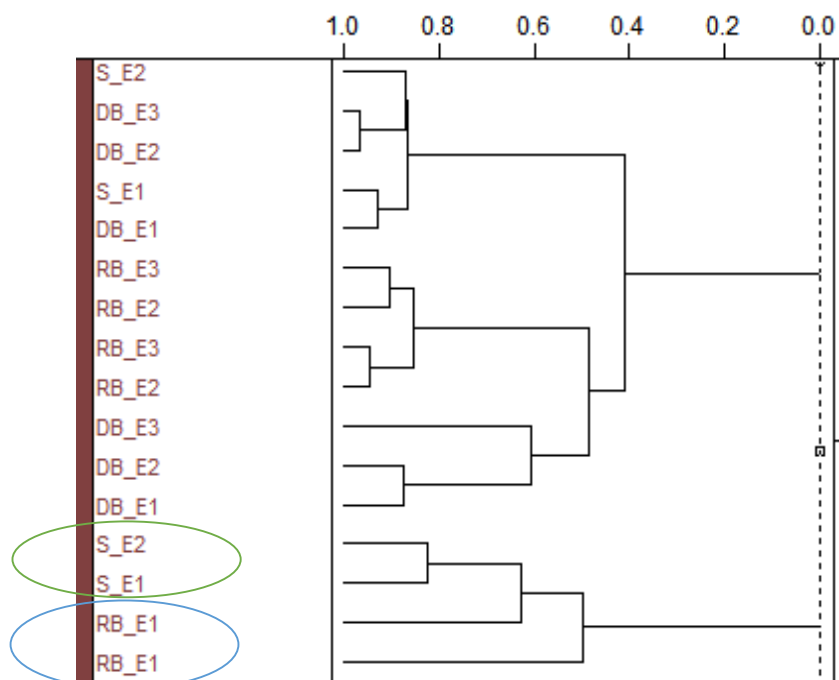


Figura 81 – Dendrograma dos elementos Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de água, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

Pelo dendrograma da análise de Cluster (Figura 81) é possível confirmar a discrepância do ponto RB_E1, nas duas campanhas, dos demais pontos da represa Rio Bonito e das demais represas. Além disso, é nítida a diferença entre os pontos da represa Suíça na primeira campanha, conforme mencionado anteriormente.

6.4.2.2 – Amostras de sedimento superficial

Os dados de concentração dos elementos traço para as amostras de sedimento superficial, nas duas campanhas (março e novembro), das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas, foram utilizados para gerar os cálculos da PCA a fim de estabelecer a relação entre essas represas nessa matriz (Figura 82 e 83).

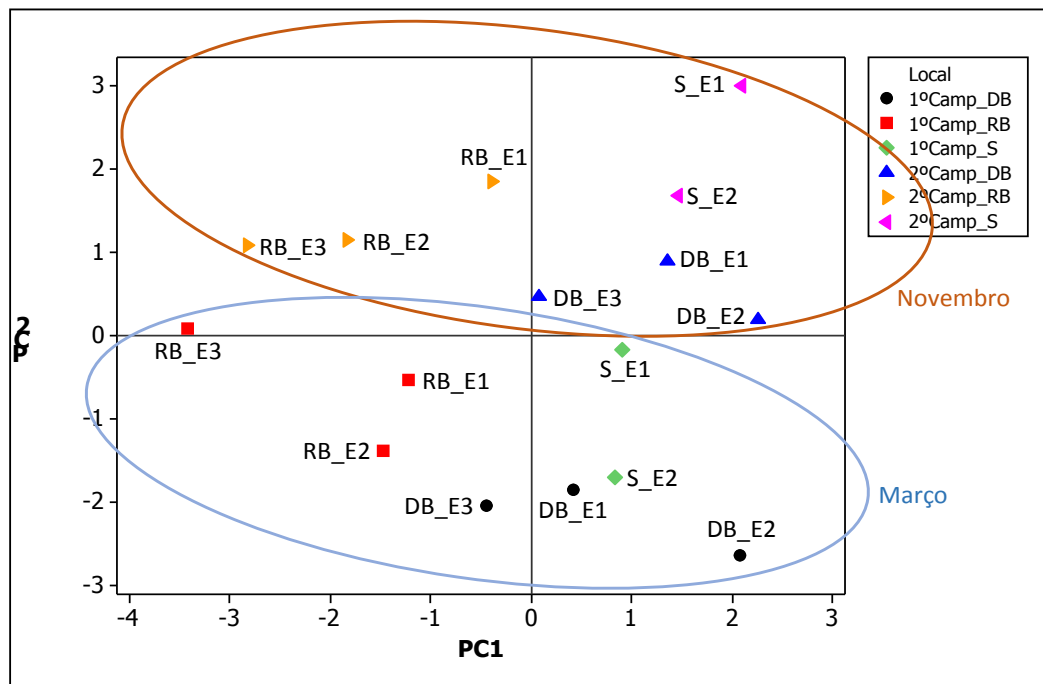


Figura 82 – Agrupamento dos pontos de coleta utilizando PCA das concentrações de Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de sedimento, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

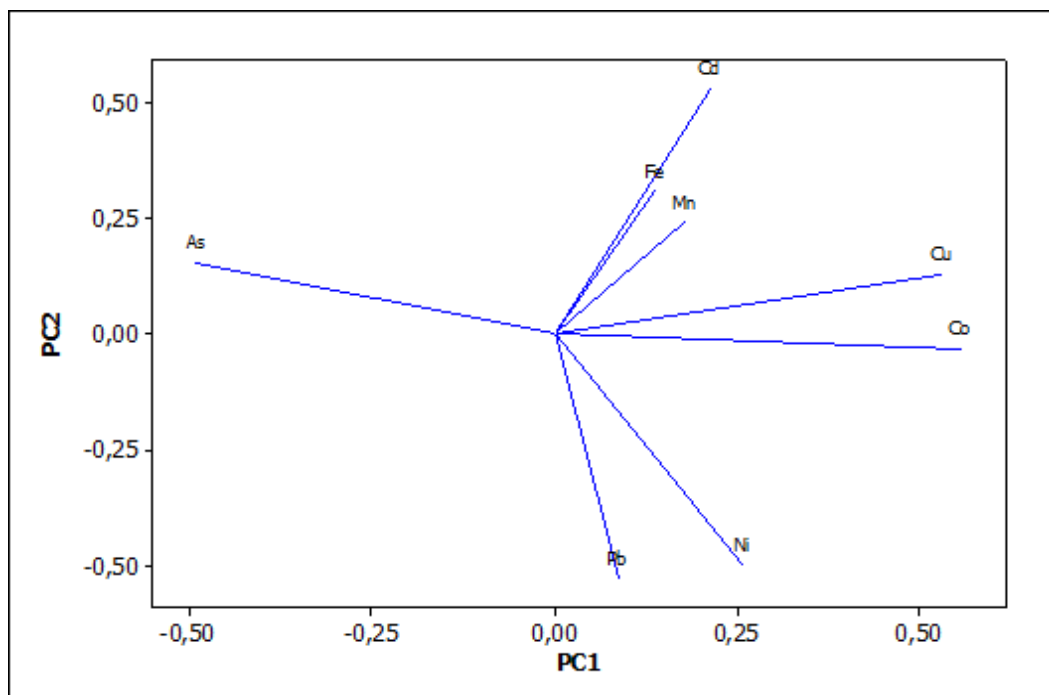


Figura 83 – Contribuição dos elementos Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de sedimento, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

O gráfico da Figuras 82 separa claramente as amostras de sedimento em duas campanhas de coleta, período março e novembro. Por meio dele é possível observar que a represa Rio Bonito tem um comportamento bem diferente das represas Suíça e Duas Bocas, sendo o As o grande contribuinte para essa diferença. Como a represa Rio Bonito é o primeiro local represado, ela recebe todo o aporte do rio Santa Maria carregado de esgoto, doméstico e de pequenas atividades industriais, o que acarreta em maiores impactos e discrepâncias em rio Bonito frente as represas de Suíça e Duas Bocas.

Nesse mesmo gráfico é possível observar que existe uma semelhança entre as represas Suíça e Duas Bocas, nas duas campanhas. Isso pode ser atribuído a semelhança morfométrica dessas represas.

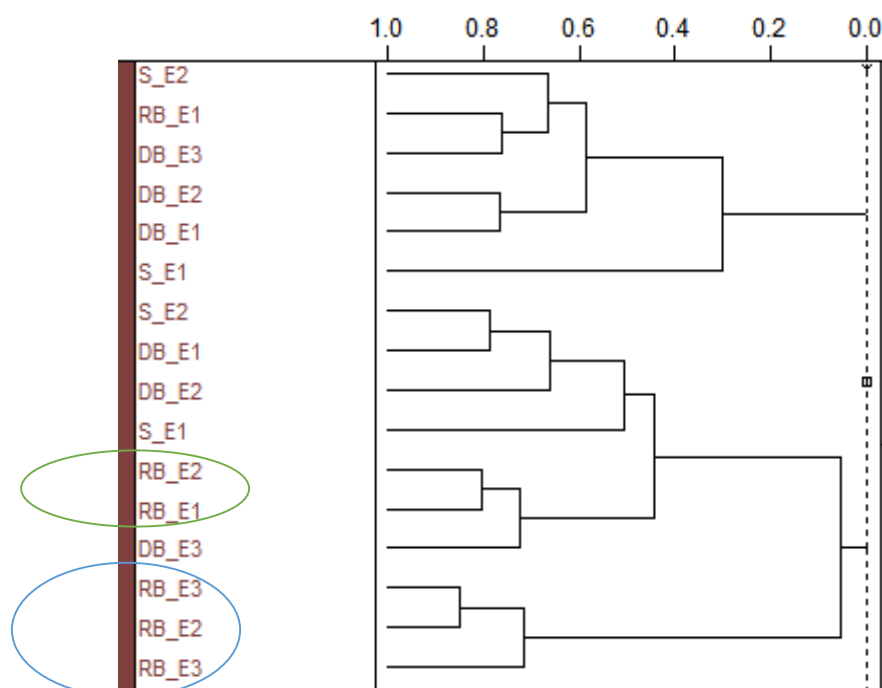


Figura 84 – Dendrograma dos elementos Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de sedimento, para as duas campanhas, das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

Por meio do dendrograma da análise de Cluster (Figura 84) é possível confirmar a diferença entre a represa Rio Bonito e as represas Suíça e Duas Bocas e uma semelhança entre as represas Suíça e Duas Bocas.

6.4.2.3 – Amostras de sedimento do testemunho

Os dados das concentrações de elementos traço das amostras do sedimento do testemunho das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas, foram utilizados para gerar os cálculos da PCA a fim de estabelecer a relação entre essas represas para essa matriz (Figuras 85 e 86).

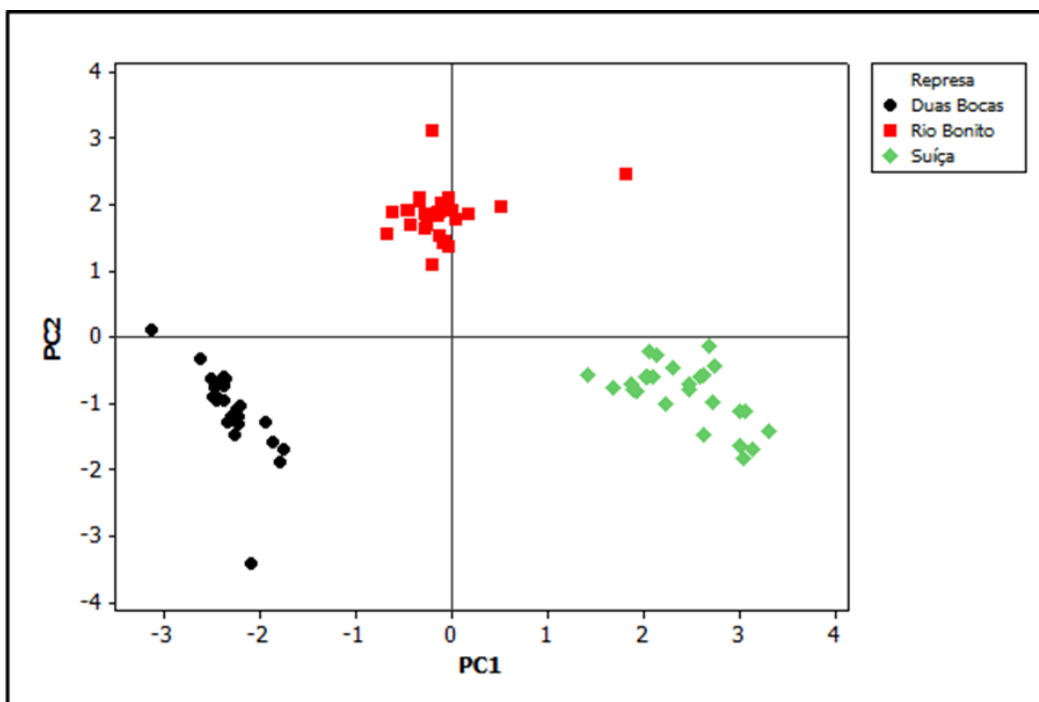


Figura 85 – Agrupamento dos testemunhos das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas utilizando PCA das concentrações de Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de sedimento do testemunho.

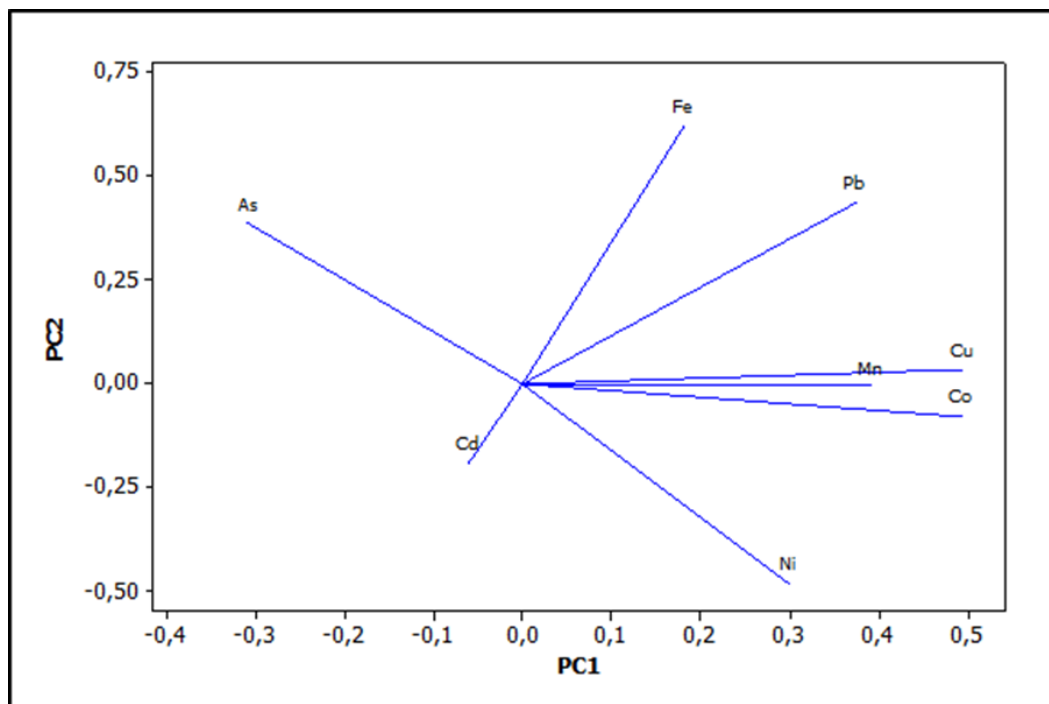


Figura 86 – Contribuição dos elementos Fe, Mn, Cu, Co, Cd, As, Pb, e Ni nas amostras de sedimento, para os testemunhos das represas Rio Bonito, Suíça e Duas Bocas.

Através do gráfico da Figura 85 é possível observar um agrupamento entre as amostras para cada um dos testemunhos, ou seja, cada testemunho, de cada represa, apresenta sua especificidade. Por meio da Figura 85 nota-se que Cd contribui para o agrupamento da represa Duas Bocas, que Pb contribui para o agrupamento da represa Rio Bonito e que Mn, Cu e Co contribuem para o agrupamento da represa Suíça.

6.5 – Conclusão

As amostras de água, coletadas em maiores profundidades, apresentaram maiores concentrações de elementos traço devido ao baixo teor de oxigênio dissolvido.

As concentrações de Fe, As e Mn ficaram acima do estabelecido pelo CONAMA 357/2005 nas amostras de água da represa Rio Bonito; para Suíça o Fe está acima do estabelecido na campanha de março; para Duas Bocas o Fe está acima da legislação na campanha de março. Já na campanha de novembro Fe e Mn estão acima do estabelecido na CONAMA.

Maiores concentrações de elementos traço foram determinados na primeira estação (zona de rio) das represas Rio Bonito e Duas Bocas, local de entrada de todo aporte proveniente do rio.

Nas amostras de sedimento superficial, maiores concentrações são observadas nas estações dois (zona de transição) e três (zona lacustre) para os analitos em estudo das represas Rio Bonito e Duas Bocas.

A concentração de Ni está acima do valor estabelecido pela TEL na amostra de sedimento superficial da represa Suíça.

A dragagem da represa Suíça influenciou nos resultados obtidos pelo testemunho, uma que ela misturou o sedimento depositado ao longo de décadas.

O estudo do testemunho apontou que o Pb está acima do permitido pela legislação nas represas Rio Bonito e Suíça e o Ni está acima na Suíça.

Os altos níveis de Pb e Ni na represa Suíça são de fontes naturais, mas seu aumento ao longo dos anos sugere contribuição antrópica, oriunda das atividades do entorno.

Os teores dos elementos traço nas amostras de sedimento do testemunho das represas, indica que os valores são originados por fatores naturais, assim como por atividades antrópicas presentes nos dias atuais e por atividades desenvolvidas há décadas atrás.

A distribuição dos elementos no ambiente é regida por interações entre os próprios elementos, entre os elementos e as frações argila e silte e entre os elementos e a matéria orgânica.

Nas frações argila e silte foram determinados os minerais: caulinita, goethita, gibbsita e illita/mica, oriundos do solo da região: latossolo e cambissolo, sendo eles os responsáveis pela baixa mobilidade dos elementos traço, ou seja, sua retenção no sedimento. Além dos minerais, a matéria orgânica também se apresentou como fonte para retenção de elementos traço no sedimento.

Capítulo 7 – Referências

ALEXANDER, J.; BENFORD, D.; COCKBURN, A.; CRAVEDI, J.; DOGLIOTTI, E.; DI DOMENICO, A.; FÉRNANDEZ-CRUZ, M. L.; FÜRST, P.; FINK-GREMMELS, J.; GALLI, C. L.; GRANDJEAN, P.; GZYL, J.; HEINEMEYER, G.; JOHANSSON, N.; MUTTI, A.; SCHLATTER, J.; VAN LEEUWEN, R.; VAN PETEGHEM, C.; VERGER, P. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a Request from the European Commission on Cadmium in food. **The EFSA Journal**, n. 980, p. 1–139, 2009.

ALEXANDER, J.; BENFORD, D.; BOOBIS, A.; CECCATELLI, S.; CRAVEDI, J.; DOMENICO, A. D.; DOERGE, D.; DOGLIOTTI, E.; EDLER, L.; FARMER, P.; FILIPIČ, M.; FINK-GREMMELS, J.; FÜRST, P.; GUERIN, T.; KNUTSEN, H. K.; MACHALA, M.; MUTTI, A.; SCHLATTER, J.; LEEUWEN, R.; VERGER, P. Scientific Opinion on Arsenic in Food. **European Food Safety Authority Journal**, v. 7, n. 10, p. 1351, 2010.

ALKHATIB, A. J.; MUHAMMAD, M.; IDRIS, I. M.; ADAMU, A. Environmental Assessment of Cobalt At Wudil , Kano State Nigeria. **European Scientific Journal July**, v. 10, n. 21, p. 79–85, 2014.

ALLOWAY, B. J.; TREVORS, J. T. **Heavy Metals in Soils**. 3^a. Inglaterra, 2012.

ALYAZICHI, Y. M.; JONES, B. G.; MCLEAN, E. Lead isotope fingerprinting used as a Tracer of Lead Pollution in Marine Sediments from Botany Bay and Port Hacking Estuaries, Southern Sydney, Australia. **Regional Studies in Marine Science**, v. 7, p. 136–141, 2016.

ANA, Agência Nacional de Águas. **Unidade 2 - Qualidade de Água em Reservatórios**, 2017.

AOAC INTERNATIONAL. Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F). **AOAC Official Methods of Analysis**, p. 1–17, 2012.

BAHARI, A.; SALMANI V. Environmentally Relevant Dose of Arsenic Interferes in Functions of Human Monocytes Derived Dendritic Cells. **Toxicology Letters**, v. 275, n. 2, p. 118–122, 2017.

BARBOUR, R. Determinação de Impurezas em Cobre Eletrolítico por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado. **Tese de doutorado**. Universidade Federal da Bahia (UFBA), 2011.

BEVILACQUA, J. E. Estudo sobre a Caracterização e a Estabilidade de Amostras de Sedimento do Rio Tietê, SP. **Tese de doutorado**. Universidade de São Paulo (USP), 1996.

BING, H.; ZHOU, J.; WU, Y.; WANG, X.; SUN, H.; LI, R. Current state , Sources , and Potential Risk of Heavy Metals in Sediments of Three Gorges Reservoir , China. **Environmental Pollution**, v. 214, p. 485–496, 2016.

BOSTELMANN, E. Avaliação da Concentração de Metais em Amostras de Sedimento do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil. **Dissertação de mestrado**. Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN), 2006.

BRADL, H.B. Heavy Metals in the Environment. v. 6, 2005.

BURAK, D. L. Geoquímica e Distribuição de Metais Pesados em Solos na Região de Unaí, Paracatu e Vazante, MG. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Viçosa (UFV), 2008.

CAMPOS, M. L.; NILDO, F.; NETO, A. E. F.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de Cádmio, Cobre, Cromo, Níquel,

Chumbo e Zinco em Fosfatos de Rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, n. 1, p. 361–367, 2005.

CARMO, D. L.; SILVA, C. A. Métodos de Quantificação de Carbono e Matéria Orgânica em Resíduos Orgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 1, p. 1211–1220, 2012.

CBH, Enquadramento de Corpos de Água e Plano de Recursos Hídricos dos rios Santa Maria da Vitória e Jucu. **Comitê de Bacias Hidrográficas**. Vitória, 2015.

CETESB. Ficha de Informação Toxicológica: Cobre. p. 3, 2011.

CETESB. Relatório de Qualidade das Águas Interiores do Estado de São Paulo. São Paulo, 2004.

CHAHARLANG, B. H.; BAKHTIARI, A. R.; MOHAMMADI, J.; FARSHCHI, P. Geochemical Partitioning and Pollution Assessment of Ni and V as Indicator of oil Pollution in Surface Sediments from Shadegan Wildlife Refuge, Iran. **Marine Pollution Bulletin**, v. 111, n. 1–2, p. 247–259, 2016.

CHAPMAN, D. Water Quality Assessments: A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring. **British Library**. 2ª edição, 1996.

CHEN, Z.; ZENG, B. Characteristics of Micro-interface Adsorption Kinetics Between Sediments and Cu Ions. **International Journal of Sediment Research**, v. 32, n. 1, p. 82–89, 2017.

CONAMA. Resolução n 357, 18 de março de 2005. **Diário Oficial**, n. 53, p. 58–63, 2005.

COOPEAVI, http://coopeavi.coop.br/?noticias/0/1187/Santa_Mar, acessado em 21/06/2017.

CORREA, M. M.; KER, J. C.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J.; CURI, N. Caracterização de Óxidos de Ferro de Solos do Ambiente Tabuleiros Costeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 1, p. 1017–1031, 2008.

CORREIA, P. R M; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de Padrões por Métodos não Supervisionados: Explorando Procedimentos Quimiométricos para Tratamento de dados Analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481–487, 2007.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. Avaliação do Teor de Metais em Sedimento do Rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, São Paulo, Brasil. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 40–45, 2006.

DADOLAH, A. S.; NAZARIZADEH, M. D.; SOHRAB, D.; DEHKORDI, N. Heavy Metals Contamination in Sediments from the North of the Strait of Hormuz. **Journal of the Persian Gulf**, v. 4, n. 11, p. 39–46, 2013.

DALFIOR, B. M. Estudo dos Teores de Pb, Cd, Sn, Co, V, Hg, Mo e As em Sedimentos e Fungos Liquefizados, da Ilha Rei George, Península Fildes - Antártica, Utilizando a Técnica de ICP-MS. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2015.

DIOP, C.; DEWAELE, D.; CAZIER, F.; DIOUF, A.; OUDDANE, B. Assessment of Trace Metals Contamination Level, Bioavailability and Toxicity in Sediments from Dakar Coast and Saint Louis Estuary in Senegal, West Africa. **Chemosphere**, v. 138, p. 980–987, 2015.

EMBRAPA. Levantamento de Reconhecimento Dos Solos Do Estado Do Espírito Santo. 1978.

ESTEVES, F. A. Fundamentos de Limnologia. **Editora Interciência**. 3ª edição. Rio de Janeiro, 2011.

FERREIRA, M. M. C. Quimiometria - Conceitos, Métodos e Aplicações. **Editora**

Unicamp, 2015.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P. L. O. Quimioimetria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724–731, 1999.

FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Mineralogia da Fração Argila e Estrutura de Latossolos da Região Sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 507–514, 1999.

FORTE, C. M. S. Determinação das Taxas de Sedimentação na Porção Nordeste da Baía de Sepetiba Utilizando Datação com o Radioisótopo ^{210}Pb em Excesso. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal Fluminense (UFF), 1996.

Frascareli, D., Cardoso-silva, S., Mizael, J. D. O. S. and Moschini-carlos, V. 'Spatial distribution , bioavailability , and toxicity of metals in surface sediments of tropical reservoirs , Brazil', Environmental Monitoring and Assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, p. 190–199, 2018.

FUQUA, B. K; VULPE, C. D; ANDERSON, G. J. Cadmium Triggers Mitochondrial Oxidative Stress in Human Peripheral Blood Lymphocytes and Monocytes: Analysis using in Vitro and System Toxicology Approaches. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 26, n. 2–3, p. 115–119, 2012.

GARCEZ, L. N.; ALVAREZ, G. A. Hidrologia. **Editora Edgar Blucher Ltda**, 2ª edição. São Paulo, 1988.

GARLIPP, A. B. Variação Espacial e Sazonal de Elementos Maiores e Traços no Estuário do Rio Curimataú (RN), Através de Dados Geoquímicos e de Sensoriamento Remoto. **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), 2006.

GAZETA, http://gazetaonline.globo.com/_conteudo/2011/01/739871-gua+do+rio+ santa+maria+apresenta+qualidade+abaixo+do+ideal.html., acessado em 13/12/2017.

GINÉ-ROSIAS, M. F. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP AES). Universidade de São Paulo (USP), 1998.

GINÉ-ROSIAS, M. F. Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma. (ICP-MS). **Ambiente & sociedade**, n. 8, p. 118, 1999.

GOHER, M. E.; FARHAT, H. I.; ABDO, M. H.; SALEM, S. G. Metal Pollution Assessment in the Surface Sediment of Lake Nasser, Egypt. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 40, n. 3, p. 213–224, 2014.

GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em Solos e Sistemas Aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, v. 4, n. 3, p. 345–390, 2005.

HABER, L. T.; BATES, H. K.; ALLEN, B. C.; VINCENT, M. J.; OLLER, A. R. Derivation of an Oral Toxicity Reference Value for Nickel. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 87, p. 1–18, 2017.

HAKANSON, L. An Ecological Risk Index for Aquatic Pollution Control. A Sedimentological Approach. **Water Research**, v. 14, n. 8, p. 975–1001, 1980.

HE, J.; WANG, Q.; JI, Z.; CHEN, X.; LIU, C.; ZHOU, Y. The Single or Combined Effects of Suaeda Heteroptera and Nereis Succinea on the Distribution of Different Cu forms in Sediments. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 429–435, 2017.

HEM, J. D. Study and Interpretation the Chemical of Natural of Characteristics Water. **Science for a changing world**, v. 3, n. 2254, p. 263, 1985.

HENRY, R. **Ecologia de Reservatórios: Estrutura, Função e Aspectos Sociais**. São Paulo, 2007.

IBGE, <http://ibge.gov.br/cidadesat/painel/historico.php>, acessado em 21/06/2017.

JING, R.; KJELLERUP, B. V. Biogeochemical Cycling of Metals Impacting by Microbial Mobilization and Immobilization. **Journal of Environmental Sciences**, p. 1–9, 2017.

JOSHI, S R; SHUKLA, B S. AB Initio Derivation of Formulations for ^{210}Pb Dating of Sediments. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 148, n. 1, p. 73–79, 1991.

JUNIOR, F. J. T. Aportes de Água e Nutrientes para o Sistema Estuarino da Baía de Vitória (ES): Subsídios para a Gestão Ambiental Integrada. **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2016.

LEME, A. B. P. Análise Quimiométrica de Méis Brasileiros. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de São Carlos (UFSC), 2012.

LEONARDO, M.; OBERDAN, P.; LUCIANA, T. Últimos Refúgios: Reserva Biológica de Duas Bocas. **IEMA**, v. 1, 2012.

LI, X.; LI, X.; PENG, W.; JIANG, Y.; DUAN, Y.; REN, J.; LIU, Y.; FAN, W. The Daphnia Magna Role to Predict the Cadmium Toxicity of Sediment: Bioaccumulation and Biomarker Response. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 138, n. October 2016, p. 206–214, 2017.

LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Feldspatos: Conceitos, Estrutura Cristalina, Propriedades Físicas, Origem E Ocorrências, Aplicações, Reservas e Produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, p. 110–17, 2013.

MAJNONI, F.; ALIPOUR, H.; HASSANPOUR, M.; BANAGAR, G.; AJORLO, M. Assessment of Cd , Cr and Pb Pollution in Sediment and Water of Gheshlagh River , Iran , in September 2013. **Iranian Journal of Toxicology**, v. 9, n. 28, 2015.

MARTINS, F. C. O. Respostas Ecofisiológicas da Comunidade Perifítica in situ a Diferentes Condições Ambientais no rio Santa Maria da Vitória, ES. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2006.

MASSON, P. Matrix Effects During Trace Element Analysis in Plant Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry With Axial view Configuration and Pneumatic Nebulizer. **Spectrochimica acta, Part B: Atomic spectroscopy**, v. 54, n. 3, p. 603–612, 1999.

MONTEIROA, S. M.; SÁB, F.; NETO, R. R. Geochemistry of Suspended Particulate Matter in a Tropical Estuarine System, Southeastern Brazil. **Química Nova**, v. x, n. 0, p. 1–9, 2017.

MORALES, K. A.; LASAGNA, M.; GRIBENKO, A. V.; YOON, Y.; REINHART, G. D.; LEE, J. C. Pb²⁺ as Modulator of Protein-membrane Interactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 27, p. 10599–10611, 2011.

MOREIRA, C. C. L. Valores de Referência de Qualidade para Metais Pesados em Solos de Mangue do Estado do Ceará: Subsídios para Gestão da Zona Costeira. **Tese de doutorado**. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014.

MORTIMER, C. H. Chemical Exchanges Between Sediments and Water in the Great Lakes-Speculations on Probable Regulatory Mechanisms. **Limnology and Oceanography**, v. 16, p. 387–404, 1971.

MUCHEZ, Ph; CORBELL, M. Factors Controlling the Precipitation of Copper and Cobalt Minerals in Sediment-hosted ore Deposits: Advances and Restrictions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 118, p. 38–46, 2012.

MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S. D. Handbook of Techniques for Aquatic Sediments Sampling. 2ª edição, 1991.

NASCIMENTO, L. A. Diagnóstico da Possível Influência da Atividade Petrolífera em Sedimentos de Fundo da Bacia Piranhas-Açu, região Baixo Açu/RN. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), 2008.

NUNES, J. A. Desenvolvimento de Método para Determinação de Ag, As, Cd, Co, Mn, Ni, Pb e Se em Sangue por Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) Utilizando Diluição das Amostras em Meio Alcalino. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de São Paulo (USP), 2009.

OLIVEIRA, P. C. R. Comunidade de Macroinvertebrados Bentônicos e Qualidade da Água e do Sedimento das Bacias Hidrográficas dos Rios Lavapés, Capivara, Araquá e Pardo, Município de Botucatu (SP) e Região. **Dissertação de mestrado**. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2009.

OLIVEIRA, R. M. L. A Criação dos Comitês de Bacias Hidrográficas dos Rios Jucu e Santa Maria da Vitória: Perspectivas e Desafios da Gestão Hídrica Capixaba. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2011.

OLIVEIRA, D. P. Gênese de Cambissolos Desenvolvidos de Rocha Calcária na Chapada do Apodi-CE. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Ceará (UFC), 2012.

OLIVEIRA, F. M. Avaliação da Adsorção de Metais em Sedimentos de Amostras Coletadas no Reservatório da Usina Hidrelétrica de Furnas. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL), 2013.

OLIVEIRA, M. R. Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante

da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2007.

Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. **INMETRO**. p. 31, 2016.

OYEWUMI, O.; SCHREIBER, M. E. Using Column Experiments to Examine Transport of As and other Trace Elements Released from Poultry Litter : Implications for Trace Element mobility in Agricultural Watersheds. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 223–233, 2017.

PEDROTTI, A.; FERREIRA, M. M.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M.; CARVALHO, R. Relação entre Atributos Físicos, Mineralogia da Fração Argila e Formas de Alumínio no Solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 3, p. 1–9, 2003.

PEDROZO, M. F. M.; LIMA, I. V. Ecotoxicologia do Ferro e seus Compostos. **Série de Cadernos de Referência Ambiental**. Salvador, v. 4, 2001.

PEREIRA, C. D. Avaliação e Correção de Interferências na Determinação de As e Se por Técnicas com Plasma Acoplado Indutivamente. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de São Carlos (UFSC), 2012.

PEREIRA, T. S.; MOREIRA, I. T. A.; OLIVEIRA, O. M. C.; RIOS, M. C.; FILHO, W. A. C. S.; ALMEIDA, M.; CARVALHO, G. C.; Distribution and Ecotoxicology of Bioavailable Metals and As in Surface Sediments of Paraguaçu Estuary, Todos os Santos Bay, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 99, n. 1–2, p. 166–177, 2015.

PETRY, C. F. Determinação de Elementos Traço em Amostras Ambientais por ICP OES. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS), 2005.

PINTO, F. G. Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de

Terras Raras, Th, U e Y em Rochas, Solos e Sedimentos por ICP-MS. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2010.

PIRES, A. C. D. Interação dos Metais Zn^{+2} e Pb^{+2} com os Constituintes Orgânicos e Minerais de Solos de Curitiba, PR. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Paraná (UFPR), 2004.

PMSMJ, <http://www.pmsmj.es.gov.br/portal/historia/>, acessado em 21/06/2017.

PMSL, <http://www.santaleopoldina.es.gov.br/>, acessado em 21/06/2017.

QING, W.; XUE-FEI, W.; YUN, L.; HUA-BING, Z.; PENG, S. Response of Rhizosphere Bacterial Diversity to Phytoremediation of Ni Contaminated Sediments. **Ecological Engineering**, v. 73, p. 311–318, 2014.

QUINÁGLIA, G. A. Caracterização dos Níveis Basais de Concentração de Metais nos Sedimentos do Sistema Estuarino da Baixada Santista. **Tese de doutorado**. Universidade de São Paulo (USP), 2006.

RATH, S. S.; SINGH, S.; RAO, D. S.; NAYAK, B. B.; MISHRA, B. K. Adsorption of Heavy Metals on a Complex Al-Si-O Bearing Mineral System: Insights from Theory and Experiments. **Separation and Purification Technology**, p. 1–37, 2017.

ROSADO, D.; USERO, J.; MORILLO, J. Assessment of Heavy Metals Bioavailability and Toxicity Toward *Vibrio Fischeri* in Sediment of the Huelva Estuary. **Chemosphere**, v. 153, p. 10–17, 2016.

RUBIM, K. T. Comunidade Fitoplanctônica e Variáveis Limnológicas no Reservatório Rio Bonito – Rio Santa Maria da Vitória (Santa Maria de Jetibá – ES). **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2006.

SALAS, P. M.; SUJATHA, C. H.; KUMAR, C. S. R.; CHERIYAN, E. Heavy Metal

Distribution and Contamination Status in the Sedimentary Environment of Cochin Estuary. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, p. 191–203, 2017.

SANTA MARIA DA VITÓRIA. Elaboração de Projeto Executivo para Enquadramento dos Corpos de Água em Classes e Plano de Bacia para os Rios Santa Maria da Vitória e Jucu. **Comitê de Bacia Hidrográfica**. Vitória, 2015.

SALEEM, M.; IQBAL, J.; AKHTER, G.; SHAH, M. H. Fractionation, Bioavailability, Contamination and Environmental Risk of Heavy Metals in the Sediments from a Freshwater Reservoir, Pakistan. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 184, p. 199–208, 2017.

SANTOS, J. R. U. Análise Integrada da Vulnerabilidade Erosiva da Bacia Hidrográfica do rio Duas Bocas (ES). **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2016.

SARI, V.; POLETO, C.; CASTRO, N. M. R. Caracterização dos Processos Hidrossedimentológicos em Bacias Rurais e Urbanas. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, p. 596–624, 2013.

SOARES, W. A. A. Estudo da Distribuição de Metais em Água, Sedimento e Organismos Aquáticos de Rios e Reservatórios Pertencentes à Rede de Monitoramento da Qualidade dos Sedimentos do Estado de São Paulo, Brasil. **Dissertação de mestrado**. Universidade de São Paulo (USP), 2012.

SOBRINHO, N. M. B. A.; VELLOSO, A. C. X.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C. Mobilidade de Metais Pesados em Solo Tratado com Resíduo Siderúrgico Ácido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, n. 1, p. 345–353, 1998.

SONG, Z.; SHAN, B.; TANG, W.; ZHANG, C. Ecotoxicology and Environmental Safety Will heavy metals in the soils of newly submerged areas threaten the water quality of Danjiangkou Reservoir , China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**,

v. 144, p. 380–386, 2017.

SOUSA, J. K. C. Avaliação de Impactos Ambientais Causados por Metais Traço em Água, Sedimento e Material Biológico na Baía de São Marcos, São Luís - Maranhão. **Tese de doutorado**. Universidade Federal da Paraíba (UFPA), 2009.

SOUZA, V. A.; WASSERMAN, J. C. Distribution of Heavy Metals in Sediments of a Tropical Reservoir in Brazil : Sources and fate. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 63, p. 208–216, 2015.

STRASKRABA, M.; TUNDISI, J.G. Reservoir Water Quality Management. 1999.

STRASKRABA, M.; TUNDISI, J.G.; DUNCAN, A. **Comparative Reservoir Limnology and Water Quality Management**. 1ª edição, 1993.

SUN, J.; Quicksall, A. N.; Chillrud, S. N.; Mailloux, B. J.; Bostick, B. C. Arsenic Mobilization from Sediments in Microcosms Under Sulfate Reduction. **Chemosphere**, v. 153, p. 254–261, 2016.

SUN, Q.; Ding, S.; Zhang, L.; Chen, M.; Zhang, C. A Millimeter-scale Observation of the Competitive Effect of Phosphate on Promotion of Arsenic Mobilization in Sediments. **Chemosphere**, v. 180, p. 285–294, 2017.

SUTHERLAND, R. A. Bed Sediment-associated Trace Metals in an Urban Stream, Oahu, Hawaii. **Environmental Geology**, v. 39, n. 6, p. 611–627, 2000.

SZEFER, P.; Glasby, G. P.; Kusak, A.; Szefer, K.; Jankowska, H.; Wolowicz, M.; Ali, A. A. Evaluation of the Anthropogenic Influx of Metallic Pollutants into Puck Bay, Southern Baltic. **Applied Geochemistry**, v. 13, n. 3, p. 293–304, 1998.

TANG, L.; Feng, H.; Tang, J.; Zeng, G.; Deng, Y.; Wang, J.; Liu, Y.; Zhou, Y.

Treatment of Arsenic in Acid Wastewater and River Sediment by Fe@Fe₂O₃ Nanobunches: The Effect of Environmental Conditions and Reaction Mechanism. **Water Research**, v. 117, p. 175–186, 2017.

TAO, Y.; Yuan, Z.; Xiaona, H.; Wei, M. Distribution and Bioaccumulation of Heavy Metals in Aquatic Organisms of Different Trophic Levels and Potential Health Risk Assessment from Taihu Lake, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 81, p. 55–64, 2012.

TIQUIO, M. G. J.; Hurel, C.; Marmier, N.; Taneez, M.; Andral, B.; Jordan, N.; Francour, P. Sediment-bound Trace Metals in Golfe-Juan Bay, Northwestern Mediterranean: Distribution, Availability and Toxicity. **Marine Pollution Bulletin**, v. 118, p. 427–436, 2016.

TOMLINSON, D. L.; Wilson, J. G.; Harris, C. R.; Jeffrey, D. W. Problems in the Assessment of Heavy-metal Levels in Estuaries and the Formation of a Pollution Index. **Helgolander Meeresuntersuchungen**, v. 33, n. 1–4, p. 566–575, 1980.

TRINDADE, P. B. C. B. Classificação de Estado Trófico de Reservatórios – Estudo de Caso: Reservatório de Rio Bonito (ES). **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), 2011.

TUNDISI, J. G. Reservatórios como Sistemas Complexos: Teoria, Aplicações e Perspectivas para Usos Múltiplos. **Ecologia de Reservatórios: Estrutura, Função e Aspectos Sociais**. Botucatu: FUNDIBIO; FAPESP, 1999.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. Limnologia. **Oficina de Texto**. São Paulo, 2008.

WAN, L.; ZHANG, H. Cadmium in food. **Plant Signaling & Behavior**, v. 7, n. 3, p. 345–348, 2012.

WANG, H.; Zhao, Y.; Liang, D.; Deng, Y.; Pang, Y. 30+ Year Evolution of Cu in the Surface Sediment of Lake Poyang, China. **Chemosphere**, v. 168, p. 1604–1612, 2017.

WATANABE, C. H.; Monteiro, A. S. C.; Gontijo, E. S. J.; Lira, V. S.; Bueno, C. C.; Kumar, N. T.; Fracácio, R.; Rosa, A. H. Toxicity Assessment of Arsenic and Cobalt in the Presence of Aquatic Humic Substances of Different Molecular Sizes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 139, n. January, p. 1–8, 2017.

YAMAGATA, A. T.; Guimarães, N. C.; Santana, D. F.; Gonçalves, M. R.; Souza, V. C. O.; Barbosa Júnior, F.; Pandossio, J. E.; Santos, V. S. Gender Influence on Manganese Induced Depression-like Behavior and Mn and Fe Deposition in Different Regions of CNS and Excretory Organs in Intraperitoneally Exposed Rats. **Toxicology**, v. 376, p. 137–145, 2017.

ZEESHAN, M.; Murugadas, A.; Ghaskadbi, S.; Ramaswamy, B. R.; Akbarsha, M. A. Ecotoxicological Assessment of Cobalt Using Hydra Model: ROS, Oxidative Stress, DNA Damage, Cell Cycle Arrest, and Apoptosis as Mechanisms of Toxicity. **Environmental Pollution**, v. 224, p. 54–69, 2017.